

Untersuchung des Adsorptionsverhaltens
von Schwefelhexafluorid
an graphitiertem Kohlenstoff
im kritischen Gebiet mit einem
volumetrischen Differenzverfahren

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Siegfried Blümel
aus Essen

Bochum, Februar 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchung des Adsorptionsverhaltens
von Schwefelhexafluorid
an graphitiertem Kohlenstoff
im kritischen Gebiet mit einem
volumetrischen Differenzverfahren

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Siegfried Blümel
aus Essen

Bochum, Februar 1984

	Zusammenfassung	1
1	Einführung in die Thematik	4
1.1	Definition der Grenzflächenkonzentration	4
1.2	Adsorption verdichteter Gase	6
2	Grundlagen	12
2.1	"Kritische" und "halbkritische" Grenzflächen	12
2.2	Kritische Exponenten und Scaling Laws	15
3	Experimentelle Bestimmung des Adsorptionsverhaltens im kritischen Gebiet	19
3.1	Messen im kritischen Gebiet	19
3.2	Grundsätzliche Methoden zur Bestimmung des Grenzflächenüberschusses	22
3.3	Volumetrisches Differenzverfahren	24
3.4	Vorteile des volumetrischen Differenzverfahrens	28
3.5	Grenzen und Mindestanforderungen an das Differenzverfahren	29
4	Konstruktive Realisierung	31
4.1	Meßeinheit	33
4.2	Volumen-Verstelleinheit	37
4.3	Motorsteuerung	41

4.4	Präzisionsthermostat	44
4.4.1	Vakuumhaube	46
4.4.2	Innerer Thermostat	47
4.4.3	Äußerer Thermostat	49
4.5	Temperaturmessung	50
4.6	Hochvakuumteil und Füllvorrichtung	50
4.7	Kalibrierungen und Funktionsüberprüfung der Gesamtapparatur	51
4.7.1	Kolben-Zylinder System	51
4.7.2	Druckaufnehmer	52
4.7.3	Leckrate von Adsorptions- und Referenzzelle	52
4.7.4	Kalibrierung der Temperatur-Meßfühler	53
4.7.5	Volumenänderung des Druckübertragungsöles	54
4.7.6	Funktionsüberprüfung der Thermostatenstufen	55
5	Durchgeführte Messungen	57
5.1	Adsorbens	57
5.2	Vorbehandlung des Adsorbens	57
5.3	Adsorptiv	58
5.4	Durchführung einer Messung	60
5.5	Zustandsgleichung für SF_6	62
5.6	Ergebnisse	63
5.6.1	Anfangsbedingungen der Messungen	64
5.6.2	Auswertung der Meßergebnisse	66
5.7	Graphische Darstellung der Meßergebnisse	67
5.8	Fehlerabschätzung	70

6	Diskussion	76
6.1	Vergleich mit gravimetrischen Ergebnissen	80
6.2	Qualitative Analyse der Meßergebnisse	82
6.3	Grundlagen zur quantitativen Analyse der Meßergebnisse	89
6.3.1	Die van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie für Grenzflächen	90
6.3.2	Anwendung der van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie auf klassische Zustandsgleichungen	94
6.3.3	Theorie der "halbkritischen" Grenzfläche	101
6.4	Temperaturverhalten der Grenzflächenkonzentration	109
6.5	Dicke der adsorbierten Schicht	114
6.6	Bezug zu binären Flüssigkeitssystemen	119
7	Ausblick	123
	Literaturverzeichnis	125
	Anhang	133
A1	Verzeichnis der Symbole	133
A2	Tabellierte Ergebnisse	137
A3	Literaturwerte	150
A4	Geräteliste	151

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Physisorption eines komprimierten Gases an einer homogenen Festkörperoberfläche im kritischen Zustandsgebiet des Fluids untersucht. Insbesondere wird das Temperaturverhalten der Adsorption bei Annäherung an den kritischen Punkt entlang der kritischen Isochore gemessen und der damit verbundene kritische Exponent bestimmt. Diese Messungen sollen eine Prüfung von theoretischen Modellen der Grenzschicht zwischen einer inerten (nicht-kritischen) Phase und einer nah-kritischen fluiden Phase ermöglichen.

Für diese Untersuchungen wurde ein neues Meßverfahren entwickelt, das die Messung der Adsorption des fluiden Stoffes als Funktion der Temperatur bei einer genau definierten Dichte gestattet. Die Bestimmung der adsorbierten Menge erfolgt nach einem volumetrischen Differenzverfahren.

Die Meßeinheit besteht aus einer Adsorptionszelle mit variablem Volumen und einer Referenzzelle; die beiden Zellen sind über einen Differenzdruckaufnehmer miteinander verbunden. Ausgehend von einer Referenztemperatur T_R ($T_R > T_C$), bei der sich das Adsorptiv in beiden Zellen bei gleicher, definierter Dichte befindet, wird die Temperatur stufenweise erniedrigt. Infolge zunehmender Adsorption bei Annäherung an den kritischen Punkt erfolgt eine Dichteerniedrigung in der

Adsorptionszelle gegenüber der Bulk-Dichte der Referenzzelle (ohne Adsorptionsmittel). Die Dichtedifferenz wird durch eine Änderung des Volumens der Adsorptionszelle ausgeglichen. Aus der bekannten Dichte des Fluids in der Referenzzelle und der Volumenänderung der Adsorptionszelle wird der Grenzflächenüberschuß des Fluids bestimmt.

Die einzelnen Bauteile der Meßapparatur sind in einem zweistufigen Präzisionsthermostaten angeordnet. Details der einzelnen Bauelemente, des Thermostaten und der Regel- und Datenerfassungssysteme werden in der Arbeit beschrieben. Die Funktionsprüfung der Apparatur erfolgte in einem Langzeitversuch.

Es wurden die Adsorptionsisochoren von Schwefelhexafluorid an graphitisiertem Kohlenstoff (Graphon) in einem Temperaturbereich $-0,3 < (T - T_c)/K < 15$ bei fünf verschiedenen Dichten im Bereich $0,90 < \rho/\rho_c < 1,12$ gemessen.

Die Adsorptionsisochoren zeigen bei $T \rightarrow T_c$ einen sehr starken Anstieg, was auf die zunehmende Reichweite des Dichteprofiles des Fluids senkrecht zur Oberfläche im kritischen Gebiet zurückzuführen ist. Die Grenzflächenkonzentration erreicht in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes einen Wert von ca. $100 \mu\text{mol m}^{-2}$. Unter der Annahme eines exponentiellen Verlaufes des Dichteprofiles ergibt sich daraus für die charakteristische Abklinglänge der adsorbierten Schicht ein Wert von ca. 13 nm.

Weiterhin verschieben sich die Maxima der Adsorptionsisothermen bei $T \rightarrow T_c$ von kleinen Dichten $\rho < \rho_c$ zur kritischen Dichte ρ_c .

Die Meßergebnisse werden mit einer modernen Theorie für "halbkritische" Grenzflächen verglichen. Entlang der kritischen Isochore läßt sich die Zunahme der Adsorption entsprechend dieser Theorie durch einen Potenzansatz beschreiben. Der gefundene Wert des kritischen Exponenten $\tau = 0,45 \pm 0,03$ weicht jedoch von dem theoretisch vorhergesagten Wert $\tau = \nu - \beta \simeq 0,3$ ab.

Die starke Zunahme der adsorbierten Menge und die Verschiebung der Adsorptionsmaxima wird mit der Divergenz von anderen thermodynamischen Größen in Verbindung gebracht (der Korrelationslänge der Dichtefluktuation und der isothermen Kompressibilität). Der gefundene kritische Exponent wird mit den experimentellen Ergebnissen für binäre flüssige Systeme mit einem kritischen Endpunkt verglichen. Eine mögliche Verfälschung der Meßergebnisse durch das Schwerfeld der Erde und Porenauffüllungseffekte wird diskutiert.

1 Einführung in die Thematik

1.1 Definition der Grenzflächenkonzentration

In der unmittelbaren Nachbarschaft einer Festkörperoberfläche kann die lokale Dichte $\varrho(z)$ eines fluiden Stoffes größer oder kleiner sein als die Dichte ϱ in großem Abstand von der Wand ^{1,2}.

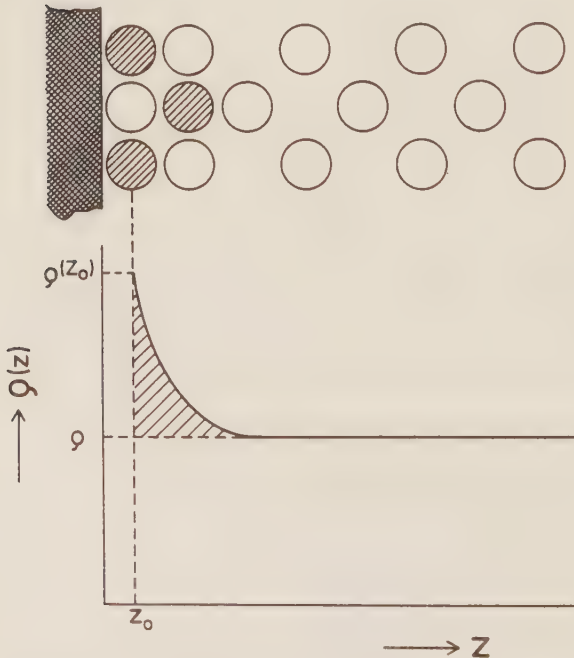


Abb. (1-1): Schematische Darstellung eines verdichteten Gases an einer Wand (oben) und des Dichteprofiles $\varrho(z)$ (unten). Der Adsorptionsüberschuß ist schraffiert

Die Situation eines einatomigen Fluids in der Nähe einer ebenen Wand ist in Abbildung (1-1) schematisch dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sollen die schraffierten Teilchen die Zunahme der Teilchenzahl pro Volumeneinheit in der Nähe der Wand verdeutlichen. Der untere Teil zeigt den Verlauf der lokalen Dichte $\rho(z)$ als Funktion der Ortskoordinate z senkrecht zur Festkörperoberfläche.

Entsprechend dem Gibbs'schen Formalismus wird der Grenzflächenüberschuß n^σ des Fluids als die Differenz der Gesamtmenge n des im System vorhandenen Fluids und der Menge beschrieben, die in dem System vorhanden wäre, wenn die Dichte der fluiden Phase bis zu einer gedachten mathematischen Trennfläche (Gibbs'sche Trennfläche zwischen dem Festkörper und dem Fluid an der Stelle $z = z_0$) konstant bliebe. Bei der Gasadsorption wird üblicherweise die geometrische Oberfläche des Festkörpers als Gibbs'sche Trennfläche gewählt. In diesem Fall gilt:

$$n^\sigma = n - \tilde{\rho}(V - V_s) \quad (1-1)$$

In dieser Beziehung ist V das Gesamtvolumen des Systems, V_s das Volumen des Festkörpers und $\tilde{\rho}$ die molare Dichte (Bulk-Dichte) des Fluids bei der gegebenen Temperatur T und dem Druck p . Die Gibbs'sche Grenzflächenkonzentration Γ , d.h. die Überschussmenge n^σ pro Flächeneinheit A_s stellt das Integral über den Dichteüberschuß $\tilde{\rho}(z) - \tilde{\rho}$ entlang der Koordinate z dar³:

$$\Gamma = n^\sigma / A_s = \int_{z_0}^{\infty} [\tilde{\rho}(z) - \tilde{\rho}] dz \quad (1-2)$$

1.2 Adsorption verdichteter Gase

Abbildung (1-2) zeigt Adsorptionsisothermen eines verdichteten Gases (Ethylen) an einer inerten, homogenen Festkörperoberfläche (graphitisiertem Ruß) für verschiedene Temperaturen im Bereich von 263,2 K bis 322,2 K. Die Grenzflächenkonzentration als Funktion des Druckes p wurde von Specovius mit einer gravimetrischen Meßtechnik ermittelt ⁴.

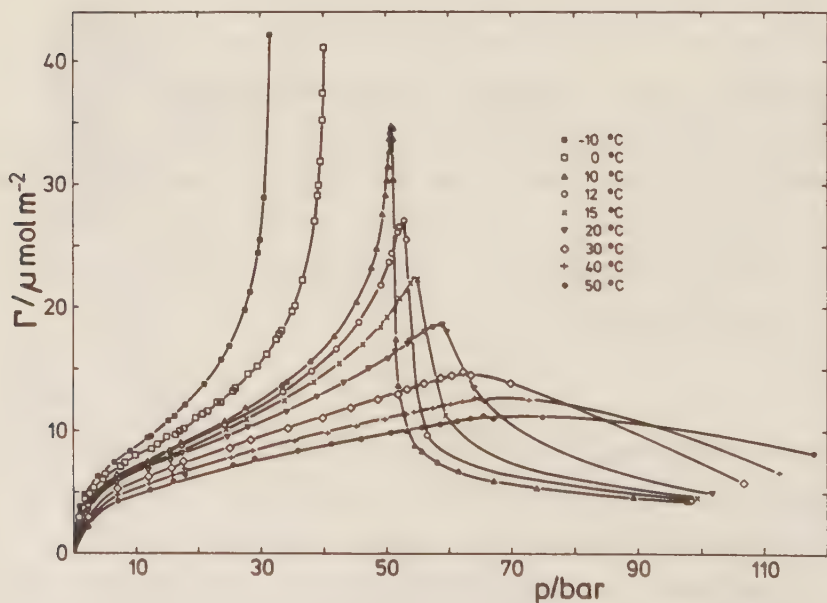


Abb. (1-2): Adsorptionsisothermen von Ethylen an graphitisiertem Ruß (Graphon) unter und oberhalb der kritischen Temperatur $T_c = 282,35$ K als Funktion des Druckes ⁴

Bei der Hochdruckadsorption sind drei typische Bereiche zu unterscheiden ⁵:

- (I) unterkritischer Temperaturbereich ($T < T_c$)
- (II) superkritischer Temperaturbereich ($T_c < T \lesssim 1,2T_c$)
- (III) Hochtemperaturbereich ($T > 1,5T_c$)

Bei Temperaturen bis zur kritischen Temperatur T_c verhält sich die Physisorption komprimierter Gase analog wie bei der normalen Siedetemperatur und darunter: die Grenzflächen-Überschuß-Isothermen nehmen mit steigendem Druck zunächst bis zur Ausbildung einer Monoschicht zu. Bei Annäherung an den Sättigungsdruck p_s kommt es dann häufig zu einem weiteren starken Anstieg infolge Mehrschichtadsorption (Brunauer Typ II-Isothermen).

Dieses Verhalten ist typisch für Systeme, bei denen die gesättigte Flüssigkeit den Festkörper vollständig benetzt ⁶. Die beiden unterkritischen Isothermen von Abbildung (1-2) zeigen den charakteristischen Anstieg der Adsorption bei Annäherung an den jeweiligen Sättigungsdruck p_s .

Das Mehrschichtadsorptionsverhalten läßt sich häufig durch die Frenkel-Halsey-Hill Theorie (FHH) beschreiben ^{5,6},

$$\ln \left(\frac{f}{f_s} \right) = -a \left(\frac{r}{\Delta \tilde{g}} \right)^{-m} \quad (1-3)$$

wobei f die Fugazität und f_s die Fugazität des gesättigten Dampfes darstellt; a und m sind Konstanten. $\Delta \tilde{g}$ ergibt sich als Differenz der lokalen Dichte $\tilde{g}(z)$ und der Bulk-Dichte $\tilde{g}$.

Bei der Herleitung von Gleichung (1-3) wird $\tilde{g}(z)$ näherungsweise durch eine Stufenfunktion der Form

$$\begin{aligned}\tilde{g}(z) &= \tilde{g}^1 & (z \leq z_n) \\ \tilde{g}(z) &= \tilde{g} & (z > z_n)\end{aligned}\tag{1-4}$$

wiedergegeben, wobei $\tilde{g}^1$ die Sättigungsdichte des flüssigen Adsorptivs bei gegebener Temperatur und $z_n = \Gamma / (\tilde{g}^1 - \tilde{g})$ die Dicke der adsorbierten Schicht bedeuten.

Gemäß Gleichung (1-3) steht der Dampf schon bei einem Druck $p < p_s$ (bzw. $f < f_s$) im Gleichgewicht mit einem adsorbierten Film der Dicke z_n , der die Eigenschaften der gesättigten Flüssigkeit hat. Dieses Modell ist nur für relativ dicke Filme (hohe relative Drücke p/p_s) realistisch.

Weit oberhalb der kritischen Temperatur ($T > 1,5T_c$) ist die Physisorption von Gasen bei normalen Drücken nicht von Bedeutung.

Bei höheren Drücken durchlaufen die Adsorptionsisothermen bei einem Druck $p_{\max}$, der oberhalb des kritischen Druckes p_c liegt, ein flaches Maximum, während die zugehörige Dichte unterhalb der kritischen Dichte ϱ_c liegt^{7,8}.

Der Verlauf der Isothermen läßt sich hier durch eine Beziehung der Form

$$\Gamma = \frac{a\tilde{g} - b\tilde{g}^2}{1 + c\tilde{g}}\tag{1-5}$$

wiedergeben. Diese Gleichung kann formal als Anwendung der Langmuir-Beziehung zur Berechnung des Grenzflächenüber-

schusses aufgefaßt werden ⁵; mit $a = (c\Gamma_m - z_1)$ und $b = cz_1$. Γ_m ist die Monoschichtkapazität, z_1 die Dicke der Monoschicht, a, b und c sind Konstanten.

Im Hochtemperaturbereich entspricht z.B. das Adsorptionsverhalten von Argon an Graphon über einen weiten Dichtebereich dieser Näherung, woraus sich die verallgemeinerte Aussage ergibt, daß sich für $T > 1,5T_c$ der Dichteüberschuß $g(z) - g$ auf ein bis zwei Monoschichten beschränkt.

Für Temperaturen knapp oberhalb T_c , insbesondere im Temperaturbereich $T_c < T < 1,2T_c$, findet man einen wesentlich stärkeren Anstieg der Adsorptionsisothermen, als er der Gleichung (1-5) entspricht ^{4,9}.

Die Isothermen im nah-kritischen Bereich zeigen ein scharfes, ausgeprägtes Maximum bei einem Druck p_{max} . Bis zu diesem Druck entsprechen sie dem Brunauer-Typ II, wie er für den unterkritischen Temperaturbereich typisch ist.

Die starke Abnahme der Überschußmenge n^s bei Drücken $p > p_{max}$ ist auf die hohe isotherme Kompressibilität κ_T des Fluids im kritischen Bereich zurückzuführen ^{10,11} (vgl. 2.1). Diese hat zur Folge, daß die Ableitung des Grenzflächenüberschusses Γ nach der Temperatur $(\partial\Gamma/\partial T)_p$ für konstanten Druck (bei $p > p_{max}$) das Vorzeichen wechselt (vgl. Abb.(1-2)), während die entsprechende Ableitung $(\partial\Gamma/\partial T)_g$ für eine gegebene konstante Dichte über den gesamten Bereich negativ ist. Die Abhängigkeit des Grenzflächenüberschusses von der Dichte bei verschiedenen Temperaturen ist für das System Ethylen/Graphon in Abbildung (1-3) wiedergegeben.

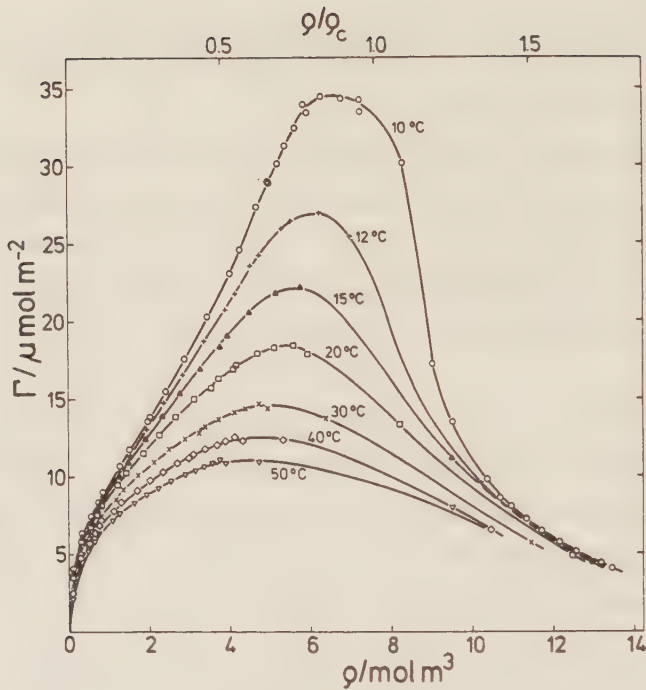


Abb.(1-3): Darstellung der Überkritischen Isothermen von
Abb.(1-2) als Funktion der Bulk-Dichte ρ
und der reduzierten Dichte ρ / ρ_c ⁴

Als Variable zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens komprimierter Gase im kritischen Gebiet ist die Dichte deshalb besser geeignet als der Druck.

Für die vorliegende Arbeit ist das ausgeprägte Temperaturverhalten der Grenzflächenkonzentration Γ innerhalb eines engen Temperaturbereiches $T_c < T < T_c + 10 \text{ K}$ (T in K) von Interesse. Es liegt die Vermutung nahe, daß das Adsorptionsverhalten entlang der kritischen Isochore einem Potenzgesetz der

Form ⁴

$$\rho \sim (T - T_c)^{-\tau} \quad (g = g_c) \quad (1-6)$$

entspricht. Die Gültigkeit von Potenzgesetzen mit den zugehörigen kritischen Exponenten zur Beschreibung der Singularitäten im kritischen Bereich ist für die Thermodynamik von universeller Bedeutung (vgl. 2.2).

Die Überprüfung des obigen Potenzansatzes, bzw. die genaue Bestimmung des kritischen Exponenten τ ist das Ziel dieser Arbeit.

Specovius und Findenegg ⁴ erhielten für das System Ethylen/Graphon den Wert $\tau = 0,31 \pm 0,10$. Dieser Zahlenwert ist mit einer großen Unsicherheit behaftet, da das gravimetrische Meßverfahren, mit dem die Messungen durchgeführt wurden, im kritischen Gebiet ungeeignet ist (vgl. 3.2).

2 Grundlagen

2.1 "Kritische" und "halbkritische" Grenzflächen

Abbildung (2-1) veranschaulicht das Verhalten einer Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf bei $T < T_c$ (a), des kritischen Zustandes $T = T_c$ (b), sowie des fluiden Zustandes bei $T > T_c$ (c). Der fluide Stoff befindet sich jeweils noch im Gleichgewicht mit einer inerten Phase, z.B. einem adsorbierenden Festkörper (schraffierte Fläche).

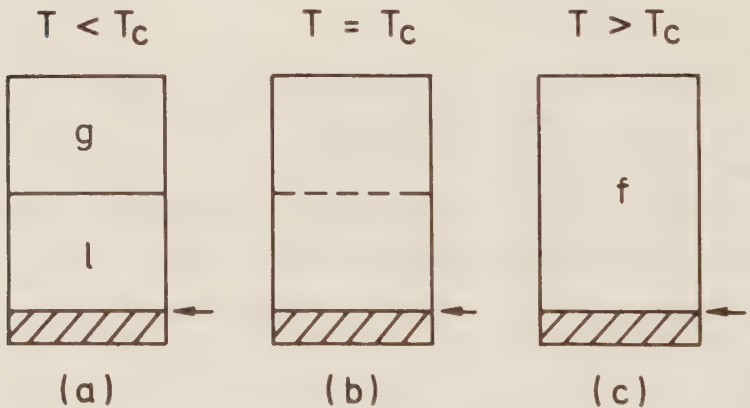


Abb.(2-1): Verschiedene Zustände eines reinen Fluids im Gleichgewicht mit einer inerten Phase (schraffiert) in der Nähe des kritischen Punktes

Für die fluide Phase wird in dieser Arbeit nicht das von der IUPAC empfohlene Symbol fl sondern die Bezeichnung f benutzt.

Die Grenzfläche zwischen der Gas- und der flüssigen Phase wird als "kritisch" bezeichnet, da sie mit dem Erreichen des kritischen Punktes verschwindet. Bei der Grenzfläche zwischen der fluiden Phase in der Nähe ihres kritischen Punktes und dem Festkörper mit den zugehörigen Grenzflächenspannungen $\sigma^{f,s}$ (für $T > T_c$) und $\sigma^{l,s}$ bzw. $\sigma^{g,s}$ (für $T < T_c$) spricht man von einer "halbkritischen" Grenzfläche^{12,13}. Die Grenzflächenspannungen dieser Grenzfläche nähern sich für $T \rightarrow T_c$ einem gemeinsamen Wert σ_c an; an dieser Grenzfläche tritt ein ausgeprägtes Adsorptionsverhalten auf (vgl. 1.2).

In Systemen mit einer "halbkritischen" Grenzfläche koexistieren somit eine inerte (nicht-kritische Phase) und eine kritische Phase. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten von Systemen, die diese Eigenschaften zeigen.

Im ersten Fall ist die inerte Phase ein fester Stoff (z.B. ein Adsorptionsmittel wie im obigen Beispiel), wobei ein reiner fluider Stoff in der Nähe seines kritischen Punktes die kritische Phase bildet oder ein flüssiges Zweikomponentensystem nahe seiner oberen (unteren) kritischen Entmischungstemperatur.

Im zweiten Fall bildet eine fluide Phase eines fluiden Zwei- oder Mehrkomponentensystemes die nicht-kritische Phase; es kann sich dabei um die Gasphase oder eine flüssige Phase handeln.

So findet man z.B. eine starke Zunahme der Grenzflächen-Überschußmenge n^{σ} einer der beiden Komponenten an der Oberfläche eines binären flüssigen Systems in der Nähe seines kritischen Endpunktes (CEP) ¹⁴⁻¹⁶.

Ebenso tritt in flüssigen Dreiphasensystemen (l_1, l_2, l_3) in der Nähe des kritischen Endpunktes der flüssigen Phasen l_2 und l_3 an der l_1/l_2 -Grenzfläche eine starke Zunahme der Adsorption auf.

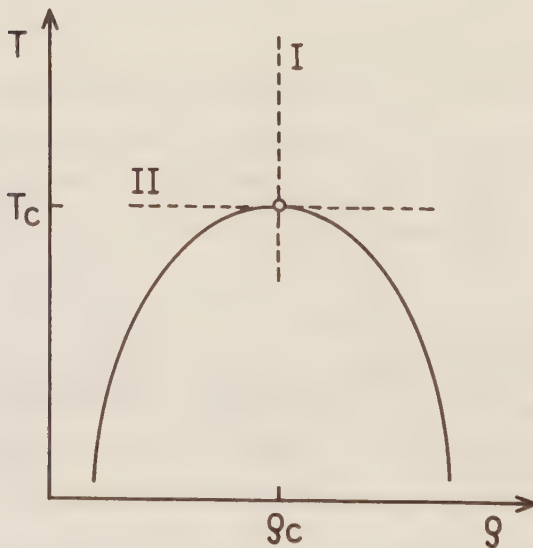


Abb.(2-2): Temperatur-Dichte-Diagramm der Koexistenzkurve eines reinen fluiden Stoffes mit zwei ausgezeichneten Wegen durch den kritischen Punkt: I, kritische Isochore; II, kritische Isotherme

Eine Motivation für die Durchführung dieser Arbeit war es zu prüfen, ob eine Analogie zwischen diesen beiden formal ähnlichen Systemen besteht; d.h. es sollte untersucht werden, ob sich das Temperaturverhalten der Adsorption bei Annäherung an den kritischen Punkt durch einen gemeinsamen Formalismus quantitativ beschreiben läßt (vgl. 6.3 und 6.6).

Zur Bestimmung des Grenzflächenverhaltens solcher Systeme bieten sich im wesentlichen zwei ausgezeichnete Wege an. Abbildung (2-2) zeigt die Koexistenzkurve für das Gas/Flüssig-Gleichgewicht eines reinen fluiden Stoffes. Die unterschiedlichen Zustände entlang des Weges (I) sind in Abbildung (2-1) verdeutlicht. Dieser Weg läßt sich in der Praxis durch eine Annäherung an den kritischen Punkt entlang der kritischen Isochore ($\rho = \rho_c$) realisieren. Änderungen der Dichteveriablen entlang der kritischen Isotherme werden durch den Weg (II) beschrieben.

2.2 Kritische Exponenten und Scaling Laws

Ein kritischer Punkt in einem Zweiphasensystem zeichnet sich dadurch aus, daß die Eigenschaften der beiden im Gleichgewicht koexistierenden Phasen an diesem Punkt identisch werden. Die Grenzschicht zwischen den beiden Phasen wird bei Annäherung an den kritischen Punkt immer dicker und zunehmend diffuser, während die Grenzflächen-spannung σ abnimmt und am kritischen Punkt schließlich

verschwindet ¹⁷. Die Definition des kritischen Punktes als einen Punkt der Grenzstabilität ^{18,19} beinhaltet, daß die Reaktion auf eine minimale Änderung der inneren Parameter sehr ausgeprägt ist. Hierfür ist die Divergenz der Kompressibilität, d.h. der Volumenreaktion auf eine Änderung des Druckes, ein bedeutendes Beispiel ²⁰.

Die charakteristische Größe zur Beschreibung der mit dieser Divergenz verbundenen Dichtefluktuation ist die Korrelationslänge ξ . Die Zunahme von ξ erkennt man an der kritischen Opaleszenz. Die Definition des kritischen Bereiches soll dadurch gegeben sein, daß die Korrelationslänge ξ innerhalb dieses Bereiches größer sein muß als die Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Es wird allgemein angenommen, daß sich die kritischen Anomalien durch Potenzgesetze beschreiben lassen, wodurch die kritischen Exponenten festgelegt werden.

Wird das asymptotische Verhalten verschiedener Größen am kritischen Punkt in Abhängigkeit von der Feldvariablen ϵ beschrieben (ϵ bestimmt den thermodynamischen Abstand vom kritischen Punkt; z.B. $\epsilon = T - T_c$), so wird der kritische Exponent λ einer Variablen $f(\epsilon)$ durch die Beziehung

$$\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (3-1)$$

definiert ²¹.

Kritische Exponenten sollten für verwandte Systeme (Universalitätsgruppen) identische Werte annehmen.

Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das System im kritischen Zustandsgebiet in viel stärkerem Maß von der Größe der Dichtefluktuatation abhängt als von den Details der intermolekularen Wechselwirkungen.

Die wichtigsten Exponenten mit ihren zugehörigen Definitionen und Zahlenwerten (klassisch bzw. real) sind in Tabelle (2-1) aufgeführt. Eine Zustandsgleichung wird als klassisch bezeichnet, wenn sie am kritischen Punkt analytisch ist und sich in einer Taylorreihe entwickeln läßt.

Tabelle(2-1): Kritische Exponenten ¹⁸

Exponent	T	Definition	klass.	real
α	$T > T_c$	$c_v \sim (\Delta T ^{-\alpha} - 1)/\alpha$	0	$0,07 \pm 0,05$
β	$T < T_c$	$\Delta \rho \sim \Delta T ^\beta$	1/2	$0,35 \pm 0,01$
γ	$T > T_c$	$\kappa_T \sim K \Delta T ^{-\gamma}$	1	$1,22 \pm 0,04$
δ	$T = T_c$	$\Delta p \sim \Delta \mu \sim (\Delta \rho) \Delta T ^{\delta-1}$	3	$4,40 \pm 0,20$
ν	$T > T_c$	$(\xi)_{g_c} \sim \Delta T ^{-\nu}$	1/2	$0,61 \pm 0,03$
μ	$T < T_c$	$\sigma \sim \Delta T ^\mu$	3/2	$1,28 \pm 0,06$ ¹⁷

Moderne Theorien ²²⁻²⁵ beruhen auf der Vorstellung, daß die Singularität am kritischen Punkt auf eine gemeinsame Ursache, die Zunahme der Dichte- bzw. Konzentrationsfluktuatation zurückzuführen ist.

Dadurch ergeben sich Gleichungen zwischen den einzelnen Exponenten, die sog. Scaling Laws (Tab. (2-2)).

Unter der Voraussetzung der Universalität der kritischen Exponenten und der Gültigkeit der Scaling Laws wird ein Zusammenhang zwischen der Divergenz der Grenzflächenüberschußmenge und den kritischen Exponenten des reinen Bulk-Fluids vermutet¹³; die Übereinstimmung dieser Theorie mit den experimentellen Ergebnissen wird in Kapitel 6 diskutiert.

Tabelle(2-2): Scaling Laws^{17,18,19,25}

$2-\alpha = \beta (\delta -1);$	$\gamma = \beta (\delta -1)$
$\alpha + 2\beta + \gamma = 2;$	$\nu = (\delta -1)\beta$
$\gamma = \mu + \nu - 2\beta$	

d = Dimensionalität des Systems

3 Experimentelle Bestimmung des Adsorptionsverhaltens im kritischen Gebiet

3.1 Messen im kritischen Gebiet

Die besondere Natur des kritischen Punktes fluider Stoffe führt zu prinzipiellen Problemen für Experimente im kritischen Gebiet.

Die bedeutendste Fehlerquelle besteht darin, daß sich im Schwerfeld der Erde in einem mit dem nah-kritischen Fluid gefüllten Gefäß eine Druckdifferenz innerhalb dieses Gefäßes einstellt (hydrostatische Druckdifferenz). Diese Druckdifferenz führt zur Ausbildung eines Dichtegradienten innerhalb der Meßzelle:

$$\partial \rho / \partial z = g \rho^2 \kappa_T \quad (3-1)$$

(g = Erdbeschleunigung). Im nicht-kritischen Bereich ist der Wert der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = (1/\rho)(\partial \rho / \partial p)_T$ klein und somit der Dichtegradient in der Meßzelle vernachlässigbar.

Bei Annäherung an den kritischen Punkt nimmt die isotherme Kompressibilität und damit auch die Dichteschichtung innerhalb der Meßzelle stark zu ²⁷.

Dichteschichtungen im Schwerfeld der Erde wurden von Straub ²⁸ intensiv untersucht. Abbildung (3-1) zeigt eindrucksvoll solche Dichteverteilungen, die in einer 28 mm

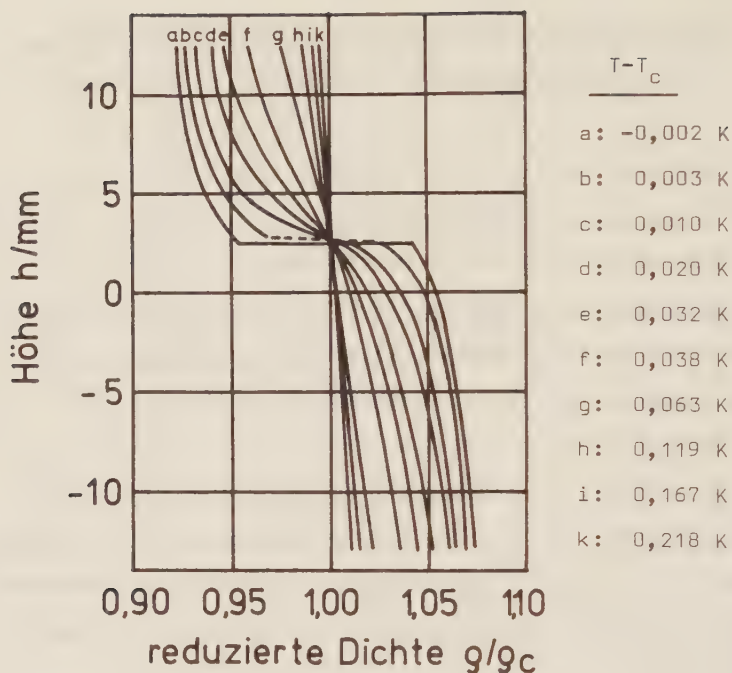


Abb.(3-1): Stationäre Dichteschichtungen von N_2O bei konstanter mittlerer Dichte $g = 1,003g_c$ und verschiedenen unter- und überkritischen Temperaturen nach Straub 28

hohen Meßzelle mit Hilfe einer optischen Meßmethode von Straub experimentell ermittelt wurden. Der Betrag der Dichtedifferenz von der mittleren Dichte g_c des Meßgefäßes beträgt bis zu 8% von g_c bei $(T - T_c) = 0,003$ K.

Als Konsequenz des Gravitationseinflusses ergibt sich z.B. der Meßwert der adsorbierten Überschussmenge n^s als ein Mittelwert der adsorbierten Menge über einen weiten Dichtebereich (ent-

lang der Höhe der Meßzelle). Der Meßwert selbst wird jedoch dem mittleren Dichtewert innerhalb der Meßzelle (z.B. ρ_c) zugeordnet.

Das führt zu Fehlern in den Meßergebnissen, die in der englischsprachigen Literatur als "averaging errors" bezeichnet werden ^{29,30}.

Ein Überblick über die Gravitationseffekte wurde kürzlich von Moldover et al. ²⁹ gegeben.

Gravitationseffekte lassen sich einschränken, indem die Meßzellenhöhe so gering wie möglich gewählt wird ³¹.

Ein weiteres experimentelles Problem entsteht durch die Divergenz des isobaren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_p = (1/\rho)(\partial \rho / \partial T)_p$, wodurch selbst kleinste Temperaturgradienten innerhalb der Meßzelle zu großen Änderungen der Dichte führen.

Die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der meisten Transportvorgänge mit Annäherung an den kritischen Punkt abnimmt, führt zu langen Einstellzeiten des Gleichgewichtes des Systems. So verläuft z.B. ein Temperatúrausgleich im System proportional zu der Temperaturleitfähigkeit $a_T = \lambda / \rho c_p$, die ihrerseits gegen null geht; hierbei ist λ die Wärmeleitfähigkeit, c_p die spezifische isobare Wärmekapazität.

Ein weiteres universelles Phänomen ist die "kritische Verbenetzung" ³²⁻³⁴, die in dieser Arbeit untersucht wird.

3.2 Grundsätzliche Methoden zur Bestimmung des Grenzflächenüberschusses

Zur Bestimmung der Physisorption von komprimierten Gasen im kritischen Gebiet stehen zwei grundsätzliche Methoden zur Verfügung, gravimetrische und gasvolumetrische Meßverfahren ^{5,35}.

Bei der gravimetrischen Methode wird die adsorbierte Überschussmasse direkt durch eine Wägung bestimmt. Die in Kapitel 1.2 diskutierten Ergebnisse wurden mit Hilfe einer symmetrischen Balkenwaage unter Anwendung der Kompensationsmethode erhalten ⁴.

In der Literatur sind verschiedene volumetrische Meßverfahren zur Untersuchung der Gasadsorption bei erhöhten Drücken bekannt; z.B. die Glas-Piezometer Technik nach Menon et al. ¹⁰ oder die Adsorptionstechnik bei konstantem Volumen nach Ozawa et al. ³⁶.

Bei allen gasvolumetrischen Messungen wird eine Gasmenge n bei der Temperatur T und einem vorgegebenen Volumen V mit der Masse m_s des Adsorptionsmittels ins Gleichgewicht gebracht. Bei bekannter (p, g, T) -Zustandsgleichung läßt sich dann durch Messung des Gleichgewichtsdruckes p die Gasdichte g und somit der Grenzflächenüberschuß entsprechend den Bilanzgleichungen (1-1) und (1-2) berechnen.

Die Überlegungen von Kapitel 3.1 werden im folgenden auf die gravimetrische und die volumetrischen Techniken angewandt.

Es zeigt sich, daß diese Methoden für Messungen im kritischen Gebiet nur bedingt geeignet sind.

In der Nähe des kritischen Punktes stellen sich innerhalb der Waage ausgeprägte Dichtegradienten ein, so daß der Auftrieb der Waage außerordentlich stark von der räumlichen Anordnung der Taringewichte und des Adsorbens im Wägeraum zueinander abhängt. Weiterhin ist eine Temperaturkonstanz, wie sie für kritische Experimente gefordert werden muß, nicht ohne weiteres gewährleistet.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Meßmethode liegt darin, daß die Überschußmenge n^s nicht direkt bei vorgegebenen Dichten, sondern nur als Funktion des Druckes p gemessen werden kann. Für die Auswertungen muß somit die Zustandsgleichung des Meßfluids im kritischen Gebiet bekannt sein; doch stellt die Aufstellung der Zustandsgleichungen, die auch im kritischen Gebiet zuverlässig sind, ein großes Problem dar³⁷. Um die Dichte aus einer bekannten Zustandsgleichung überhaupt bestimmen zu können, sind Absolutmessungen von T und p erforderlich.

Bei den volumetrischen Meßmethoden wird die adsorbierte Menge des Fluids im kritischen Gebiet unter der Anwendung von Zustandsgleichungen berechnet. Die oben beschriebenen Überlegungen lassen sich somit auf diese Meßverfahren übertragen. Zusätzlich läßt sich bei diesen Verfahren r nicht entlang eines thermodynamisch günstigen Weges bestimmen, da sich mit der Temperatur auch die Dichte und der Druck ändern.

3.3 Volumetrisches Differenzverfahren

Als eine neue Meßmethode zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens komprimierter Fluide im kritischen Gebiet wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine volumetrische Differenzmethode entwickelt. Dieses Meßverfahren berücksichtigt die in Kapitel 3.2 beschriebenen prinzipiellen Probleme für Messungen im kritischen Bereich ^{38,39}.

Bei dem volumetrischen Differenzverfahren wird die adsorbierte Überschußmenge als Funktion von T bei einer konstanten vorgegebenen Bulk-Dichte ρ bestimmt.

Die Meßmethode wird im folgenden an einem Beispiel erläutert.

Abbildung (3-2) zeigt die verschiedenen Zustände der Meßanordnung für eine Temperaturänderung von T_1 nach T_2 .

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen volumetrischen Verfahren wird neben der Adsorptionszelle mit Adsorptionsmittel (AZ) noch eine Referenzzelle ohne Adsorptionsmittel (RZ) verwendet. Das Volumen der Adsorptionszelle läßt sich meßbar verändern. Die beiden Systeme sind über einen Differenzdruckaufnehmer (DIF) miteinander verbunden. Beide Zellen haben stets eine einheitliche Temperatur.

Bei der Ausgangstemperatur $T_1 > T_c$ werden beide Systeme zunächst ins Gleichgewicht gebracht. Eine Druckdifferenz zwischen Adsorptions- und Referenzgefäß wird dabei durch eine Änderung des Volumens des Adsorptionssystems ausgeglichen. Hierdurch entspricht die Bulk-Dichte in der Adsorptionszelle der Dichte in der Referenzzelle.

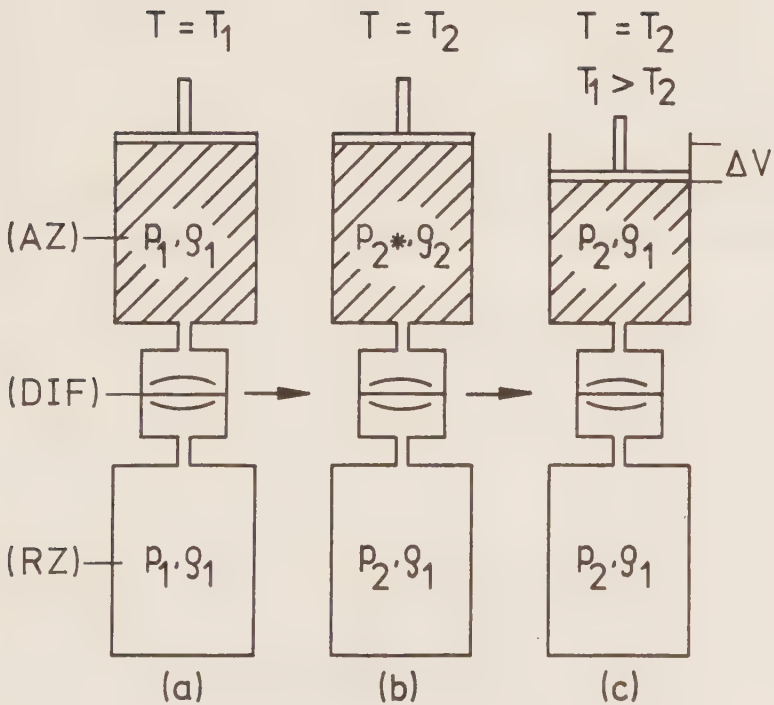


Abb.(3-2): Zustandsänderungen von Adsorptions- und Referenz-
zelle für eine Temperaturerniedrigung von
 T_1 nach T_2

Wird das Meßsystem von der Ausgangstemperatur T_1 auf eine nie-
drigere Temperatur T_2 gebracht, so vermindert sich infolge

zunehmender Adsorption die Bulk-Dichte in der Adsorptionszelle vom Ausgangswert ϱ_1 auf die Dichte ϱ_2 ($\varrho_2 < \varrho_1$), während die Dichte ϱ_1 in der Referenzzelle konstant bleibt. Die Dichtedifferenz $\Delta\varrho = \varrho_1 - \varrho_2$ zwischen der Referenz- und der Adsorptionszelle wird indirekt über den Differenzdruck $\Delta p = p_2 - p_2^*$ angezeigt.

Die Abnahme der Dichte wird nun kompensiert, indem das Volumen der Adsorptionszelle um einen Betrag $\Delta V = V_1 - V_2$ verringert wird, bis sich zwischen Adsorptions- und Referenzzelle Druck- bzw. Dichtegleichheit einstellt.

Die Änderung der Grenzflächenüberschußmenge Δn^σ zwischen T_1 und T_2 bei konstanter Dichte ϱ (bzw. molarer Dichte $\tilde{\varrho}$) wird durch das Produkt aus $\tilde{\varrho}$ und der Volumenänderung ΔV gegeben:

$$\Delta n^\sigma = n^\sigma(T_2, \tilde{\varrho}) - n^\sigma(T_1, \tilde{\varrho}) = \tilde{\varrho} \Delta V \quad (3-2)$$

Somit läßt sich die Bestimmung der Änderung der Grenzflächenüberschußmenge auf eine präzise Messung der Volumenänderung als Funktion der Temperatur für verschiedene Isochoren zurückführen.

Zur quantitativen Beschreibung der Divergenz der Grenzflächenkonzentration Γ als Funktion der Temperatur entsprechend Gleichung (1-6) wird der Absolutwert von Γ benötigt:

$$\Gamma = \Gamma_R + \Delta\Gamma$$

(3-3)

Der Absolutwert von Γ_R bei der Referenztemperatur $T_R (\triangleq T_1)$ muß durch eine alternative Meßmethode (gravimetrisches Meßverfahren) bekannt sein. Die Referenztemperatur muß dabei so gewählt werden, daß Gravitationseinflüsse sowie kleine Temperaturgradienten innerhalb der Meßanordnung bei der Bestimmung der Referenzdichte zu vernachlässigen sind.

Abbildung (3-3) zeigt den kritischen Meßbereich, die Referenz-Isotherme und die Meßwege entlang fünf verschiedener Isochoren für SF_6 .

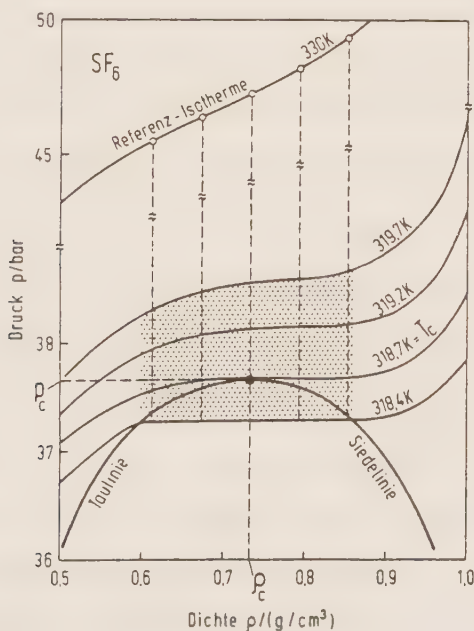


Abb. (3-3): (p, ρ) -Diagramm von Schwefelhexafluorid für verschiedene Isothermen. Der kritische Bereich ist punktiert dargestellt 37

3.4 Vorteile des volumetrischen Differenzverfahrens

Der außerordentliche Vorteil des Differenzverfahrens liegt darin, daß die Zustandsgleichung des Meßfluids im kritischen Gebiet nicht bekannt sein muß, und daß die Messung von Γ entlang eines thermodynamisch wohldefinierten Weges erfolgt. Die gewünschte Dichte (ρ in der Referenzzelle) wird vor Beginn des Versuches eingestellt.

Weiterhin ist die Bestimmung von Δn^0 unabhängig von den Absolutwerten des Volumens der Adsorptionszelle, der Temperatur T und des Druckes p . Die bei herkömmlichen volumetrischen Methoden problematische Bestimmung dieser Größen reduziert sich bei dem Differenzverfahren auf eine genaue Messung der Volumen- und Temperaturänderungen ΔV bzw. ΔT . Der Differenzdruck Δp selbst tritt nicht als Meßgröße auf, sondern nur als Nullindikator und braucht somit nicht kalibriert zu werden (bis auf die Temperaturabhängigkeit und das Hystereseverhalten des Nullpunktes des Aufnehmers). Der Differenzdruckaufnehmer kann somit in seiner maximalen Empfindlichkeit verwendet werden.

Während eines Experimentes müssen nur solche Parameter verändert werden, deren Verstellung leicht automatisiert werden kann. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, da der Einsatz dieses Experimentes unter Mikrogravitationsbedingungen im Rahmen einer SPACELAB/EURECA Mission diskutiert wird.

3.5 Grenzen und Mindestanforderungen an das Differenzverfahren

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Γ bei Annäherung an den kritischen Punkt entlang der kritischen Isochore wird im wesentlichen durch zwei Faktoren begrenzt: (a) das Auflösungsvermögen des Differenzdruckaufnehmers und (b) Temperaturgradienten innerhalb der Meßanordnung.

a) Wie mit Abbildung (3-2) erläutert wurde, beruht die Messung von $\Delta\Gamma$ auf einer Kompensation der Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_2^*$ durch eine Änderung des Volumens der Adsorptionszelle bei der Endtemperatur T_2 . Bei Annäherung an den kritischen Punkt wird die isotherme Kompressibilität κ_T des Fluids aber außerordentlich groß, so daß der Druck nur noch eine schwache Abhängigkeit von der Dichte hat:

$$(\partial p / \partial \varrho)_T \sim (T - T_c)^{\nu} \quad (3-4)$$

Selbst bei einem sehr starken Anstieg von Γ bei $\Delta T = T_2 - T_1$ und einem damit verbundenen großen Dichteinkrement $\varrho_2 - \varrho_1$ wird daher die angezeigte Druckdifferenz Δp bei $T_2 \rightarrow T_c$ schließlich unterhalb des Auflösungsvermögens des Differenzdruckaufnehmers liegen.

b) Ein Temperaturgradient innerhalb der Meßzelle bewirkt einen Dichtegradienten (vgl. 3.1). Durch die Mindestanforderung an die Meßanordnung, daß der Grenzflächenüberschuß mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden soll, wird der maximale

Dichtegradienten und somit der maximal zulässige Temperaturgradient der Meßanordnung festgelegt.

Die relative Abweichung der Dichte von ihrem kritischen Wert läßt sich aus dem Verhältnis der adsorbierten Überschußmasse m^σ zur eingesetzten Masse des Adsorbens m_s entsprechend der Ungleichung³⁸

$$\frac{\delta \rho}{\rho_c} < \frac{m^\sigma / m_s}{(\rho_c / \rho_s) (V^g / V_s)} \cdot \frac{\delta m^\sigma}{m^\sigma} \quad (3-5)$$

grob abschätzen; V_s und ρ_s sind das Volumen bzw. die Dichte des Festkörpers, V^g ist das Volumen der Gasphase.

Für eine zahlenmäßige Abschätzung wurden Werte für das System Ethylen/Graphon benutzt⁴.

Mit der Mindestanforderung $\delta m^\sigma / m^\sigma < 1 \%$ muß die relative Abweichung der Dichte $\delta \rho / \rho_c < 0,002$ sein.

Der durch einen Temperaturgradienten hervorgerufene Dichtegradient sollte somit unterhalb dieses Wertes liegen.

Der maximale Temperaturgradient läßt sich an Hand von Berechnungen die von Wagner et al.³⁷ durchgeführt wurden, abschätzen.

Für eine relative Dichteabweichung von 0,2 % darf der Temperaturgradient $5 \cdot 10^{-5}$ K nicht überschreiten. Diese Berechnung bezieht sich auf eine Temperatur von $(T - T_c) \approx 30$ mK.

Die Mindestanforderung an die Auflösung des Volumens wurde an Hand der Meßergebnisse von Specovius zu $\Delta V < 1 \text{ mm}^3$ berechnet.

4. Konstruktive Realisierung

Die Versuchsanordnung zur Messung von Adsorptionsisochoren nach dem volumetrischen Differenzverfahren ist in Abbildung (4-1) schematisch wiedergegeben. Sie setzt sich im wesentlichen aus folgenden Teilen zusammen:

- Adsorptions- und Referenzzelle
- Trennsystem
- Volumen-Verstelleinheit
- Meßwertgeber

Die gesamte Meßanordnung befindet sich in einem zweistufigen Präzisionsthermostaten. Alle Bauelemente, die mit dem komprimierten Fluid (Schwefelhexafluorid) direkt in Berührung kommen, sind in der inneren Thermostatenstufe angeordnet. Auf der Grundplatte der äußeren Thermostatenstufe ist die Verstelleinheit mit dem zugehörigen Schrittmotor montiert, die zur Änderung des Gasvorratsvolumens der Adsorptionszelle dient.

Die gesamte Apparatur ist mit verschiedenen Meßwertumformern und Regeleinheiten gekoppelt. Zur Datenerfassung und Schrittmotorsteuerung dient ein Mikrocomputer.

Auf die Konstruktion und Wirkungsweise der einzelnen Module wird im folgenden eingegangen. Die Zahlenangaben in Klammern beziehen sich auf die Geräteliste im Anhang.

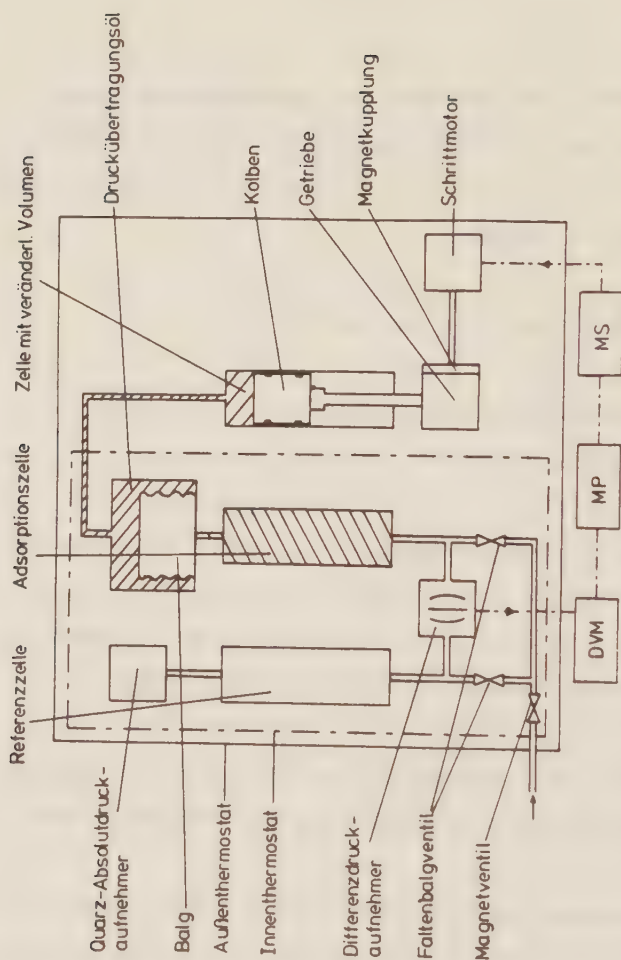


Abb. (4-1): Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für Adsorptionsmessungen nach dem volumetrischen Differenzverfahren.

(DVM=Digitalvoltmeter; MP=Mikroprozessor; MS=Motorsteuerung)

4.1 Meßeinheit

Das Kernstück der Meßeinheit bildet ein Edelstahlblock mit zwei zylindrischen Bohrungen für die Referenz- und Adsorptionszelle (Abb.(4-2)). Das Volumen der beiden Zellen beträgt jeweils 10 cm^3 . Hierdurch wird gewährleistet, daß ca. 2 g des Adsorptionsmittels Graphon (spez. Oberfläche $a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$) in die Adsorptionszelle gefüllt werden können.

Die große Gesamtoberfläche des Adsorptionsmittels A_s ist notwendig, um eine ausreichend hohe Meßgenauigkeit zu erreichen. Die Forderung nach einer möglichst geringen Höhe der Meßzelle (vgl. 3.1) wird durch einen Durchmesser der Bohrung von nur 10 mm berücksichtigt.

Um einen leichten Austausch des Adsorbens zu ermöglichen, befindet sich das Adsorptionsmittel in einem Stahlschiffchen. Die Verwendung eines gemeinsamen Meßzellenblocks führt zu sehr geringen Temperaturgradienten.

Referenz- und Adsorptionszelle sind über einen kapazitiven Differenzdruckaufnehmer (1) miteinander verbunden. Dieser Differenzdruckaufnehmer ist einseitig bis zu 13 MPa Überlastbar und erfüllt trotzdem die sehr hohen Anforderungen an die maximale Differenzdruckauflösung. Bei einem statischen Gleichgewichtsdruck des Meßsystems von ca. 4 MPa wird eine Auflösung von besser als 10^{-1} Pa erreicht. Der maximal angezeigte Differenzdruck beträgt $1,25 \cdot 10^2 \text{ Pa}$.

Die ursprüngliche Ausführung des Differenzdruckaufnehmers als

Meßeinheit zur Untersuchung der Gasadsorption

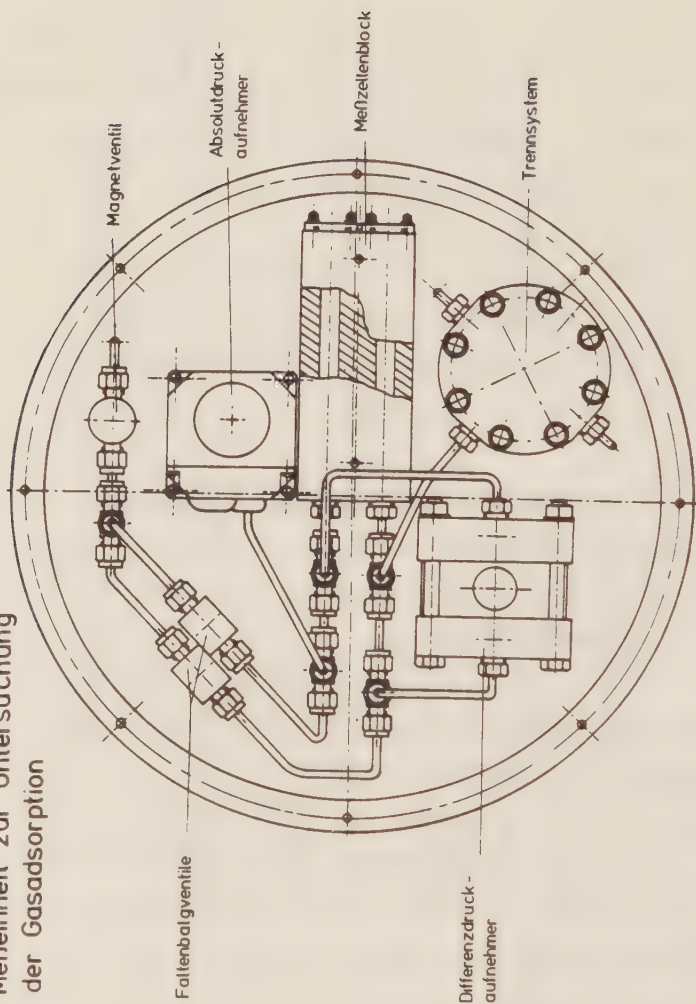


Abb. (4-2): Anordnung der einzelnen Bauelemente auf der Grundplatte der inneren Thermostatenstufe zur Bestimmung der Gasadsorption entsprechend dem volumetrischen Differenzverfahren.

Industriedruckumformer erforderte einen weitreichenden Umbau. Die Flansche wurden durch Edelstahlflansche ersetzt, die Elektronik wurde vollständig vom Aufnehmer getrennt und aus dem Thermostaten herausgenommen. Zur Erfassung der Meßwerte wurde ein elektronischer Meßverstärker angefertigt. Die maximale Höhe des gesamten Meßvolumens wird durch den Durchmesser der Druckmembranen von 34 mm festgelegt, da der Aufnehmer nur vertikal eingesetzt werden kann.

Zur Festlegung einer definierten Gasdichte beim Füllen der Zellen ist die Referenzzelle mit einem Quarz-Absolutdruckaufnehmer (2) verbunden. Bei diesem Gerät wird die Änderung der Eigenfrequenz eines Schwingquarzes in Abhängigkeit vom Druck mit einem Meßwertumformer (3) gemessen und entsprechend einer Eichfunktion einem bestimmten Absolutdruck zugeordnet. Der Absolutdruckaufnehmer zeichnet sich durch seine hohe Genauigkeit (0,09 % vom Druckwert) und Reproduzierbarkeit (0,005 % über den gesamten Bereich) aus, die zu einer präzisen Berechnung der Gasdichte wie auch zur Bestimmung der Leckrate der Meßanordnung notwendig sind.

Die Abdichtung des Differenzdruckaufnehmers, der Referenz- und der Adsorptionszelle bereitete große Schwierigkeiten. Versuchsmessungen ergaben, daß O-Ringe auf Kunststoffbasis wegen der Diffusion des Meßfluids durch diese Materialien die hohen Anforderungen an die Dichtigkeit nicht erfüllen konnten. Der Einsatz von Kupfer, Gold, Indium und sog.

Sandwichdichtungen (Kombinationen von Aluminium und Gold) führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Als gut geeignet erwiesen sich selbstgefertigte "Delta"-Aluminiumringe und Platin-O-Ringe.

Zur Abtrennung des Referenz- und Adsorptionssystems gegeneinander werden Faltenbalgventile (4) eingesetzt, die durch Verschweißen gegen die Atmosphäre abgedichtet sind. Herkömmliche Ventile mit z.B. Teflonpackungen zur Abdichtung des Drehkörpers können auf Grund der Diffusion des Meßgases nicht eingesetzt werden.

Die Faltenbalgventile sind über aufsteckbare Verlängerungen von außen zu bedienen, so daß das Temperaturgleichgewicht beim Betätigen der Ventile nicht gestört wird.

Zur groben Abtrennung des Meßsystems gegen die Füllereinrichtung dient ein stromlos geschlossenes Magnetventil.

Mit der Adsorptionszelle ist über eine Kapillare ein veränderliches Gasvorratsvolumen verbunden. Um eine möglichst geringe Leckrate des Adsorptionsvolumens zu erhalten, wurde das Gasvolumen durch einen verschweißten Membranbalg abgeschlossen (vgl. 4.2).

Alle oben beschriebenen Module sind auf eine 10 mm starke Kupferplatte montiert, um eine optimale Thermostatisierung zu gewährleisten. Die Kupferplatte bildet die Grundplatte der inneren Temperaturregelstufe (vgl. 4.4.2).

4.2 Volumen-Verstelleinheit

Abbildung (4-3) zeigt die Verstelleinheit zur Änderung des Gasvorratsvolumens des Meßfluids.

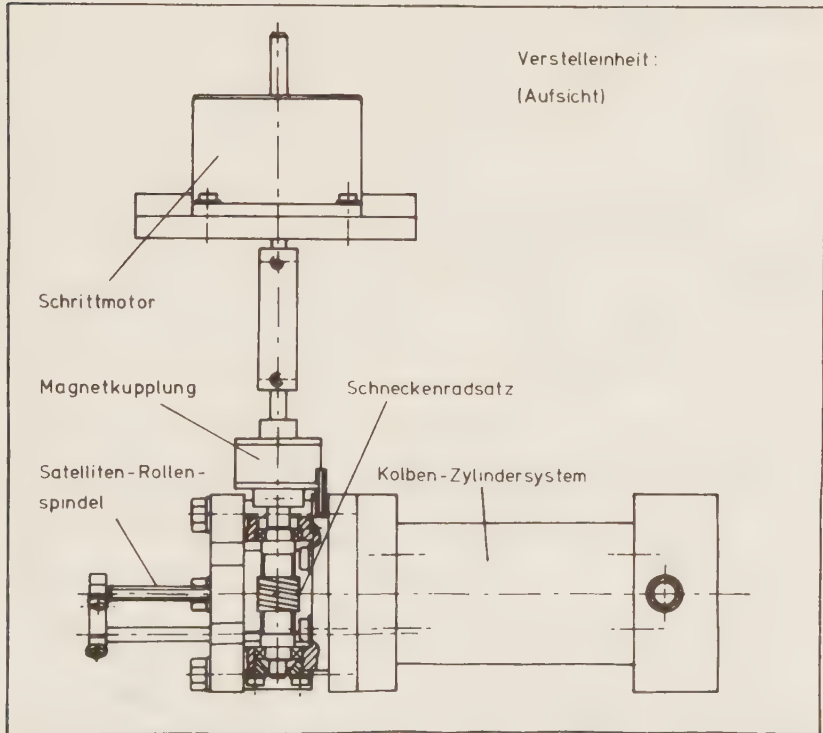


Abb.(4-3): Verstelleinheit zur quasikontinuierlichen Volumenänderung des Gasvorratsvolumens der Adsorptionszelle über einen Schrittmotor. Die Verstelleinheit besteht im wesentlichen aus dem Kolben-Zylindersystem, einem Getriebe und einem Schrittmotor

Im allgemeinen läßt sich eine Volumenänderung über eine Kolbenbewegung oder die Kompression eines Balges erreichen.

Die leckfreie Kompression eines Gases mit einem Kolben ist schwierig. Das Leckverhalten der zur Abdichtung des Kolbens gegen die Zylinderwand notwendigen Kolbenringe hängt in hohem Maße von der Viskosität des zu komprimierenden Mediums ab.

Die Viskosität von Gasen ist gering. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Gasvolumen durch einen Membranbalg abzuschließen.

Da eine hinreichend genaue Bestimmung der Volumenänderung mittels eines Membranbalges nicht möglich ist, wird eine Kombination aus einem Balg und einem Kolben-Zylindersystem zur Volumenänderung verwendet. Die Druckübertragung erfolgt durch ein mittelviskoses Silikonöl.

Die Änderung des Innenvolumens des Balges und somit des Adsorptionssystems ergibt sich aus dem Querschnitt des Zylinders und dem Verstellweg des Kolbens. Das maximale Nutzvolumen beträgt $7,3 \text{ cm}^3$.

Die Dichtung des Kolbens gegen die Zylinderwand wird durch zwei parallel angeordnete Kombinationsdichtungen, bestehend aus je einem O-Ring und einer Lippendichtung, erreicht.

Die Entwicklung der Verstelleinheit und des Trennsystems wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Meßtechnik von Prof. Dr. W. Tielsch der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt ⁴⁰.

Die sehr präzise Positionsänderung des Kolbens erfolgt über einen Schrittmotor (5). Es wurde ein Motor mit möglichst geringer Nennleistung ausgewählt, um Schwierigkeiten bei der Thermostatisierung zu vermeiden. Der benutzte Schrittmotor hat eine Auflösung von 500 Schritten/Umdrehung.

Die Mindestanforderung an die Auflösung der Volumenänderung von besser als 1 mm^3 entspricht einer Auflösung des Kolbenvorschubs von ca. 0,01 mm und stellt somit höchste Anforderungen an die Spielfreiheit der beweglichen Bauteile. Eine nahezu spielfreie Übersetzung der Drehbewegung des Schrittmotors in eine longitudinale, nicht drehende Bewegung des Kolbens wird mit Hilfe einer Satelliten-Rollenspindel (6) erreicht. Die Spindel ist mit einer Verdrehsicherung versehen.

Das zur Verstellung des Kolbens erforderliche Drehmoment und die benötigte hohe Auflösung der Volumenänderung wird von dem Schrittmotor in Verbindung mit einem Getriebe (Schneckenradsatz; Übersetzungsverhältnis 1/92) erreicht. Die maximale Auflösung der Verstelleinheit berechnet sich zu 22 nm/Schritt.

Die Position des Kolbens läßt sich somit quasikontinuierlich verstellen.

Satelliten-Rollspindeln sind umkehrbar; d.h. die Bewegungsrichtung läßt sich umkehren. Bei Abschaltung der Versorgungsspannung des Motors würde der hohe Druck des Meßfluids den

Meßeinheit zur Untersuchung der Gasadsorption

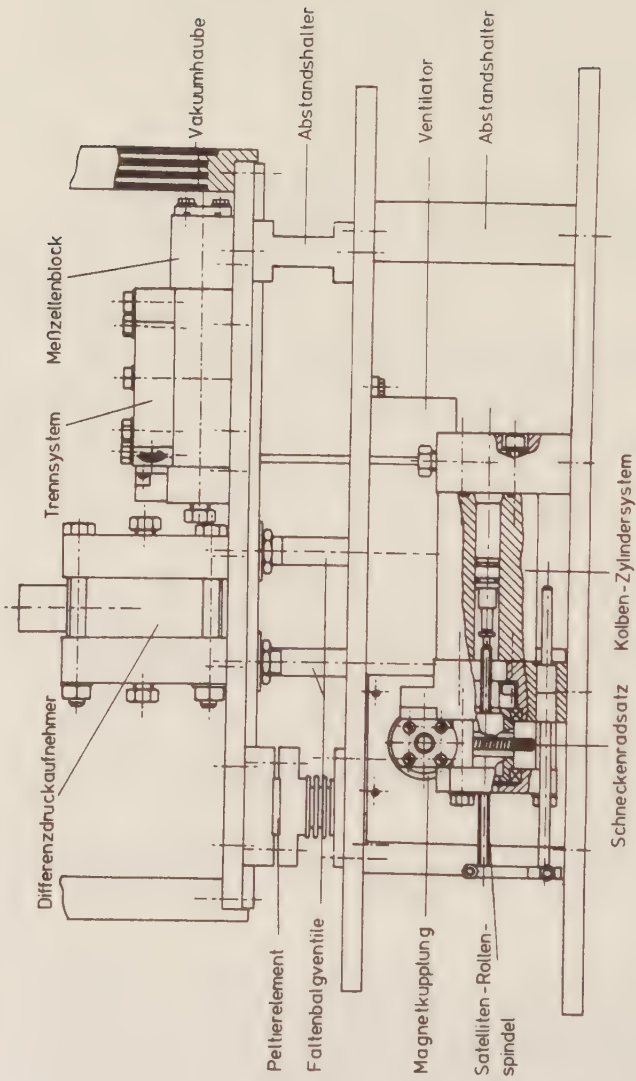


Abb. (4-4): Zuordnung der Meß- und Volumen-Versteileinheit auf die verschiedenen Thermostatenstufen (Seitenansicht)

Kolben zurückdrücken.

Durch die Verwendung des Getriebes kann jedoch auf den zusätzlichen Einbau einer Motorbremse verzichtet werden, da Schneckengetriebe selbsthemmend sind.

Die Abtrennung des Schrittmotors von der Versorgungsspannung ist notwendig, um eine Störung des Temperaturgleichgewichtes im Thermostaten zu verhindern.

Um die Möglichkeit der Ansteuerung mehrerer Verstelleinheiten mit nur einem Schrittmotor zu ermöglichen, sind Getriebe und Motor über eine Magnetkupplung (7) miteinander verbunden.

Die Seitenansicht der Versuchsanordnung von Meß- und Verstelleinheit zeigt die Abbildung (4-4).

4.3 Motorsteuerung

Die Motorsteuerung entspricht einer erweiterten Positioniersteuerung der Fa. Berger in der Betriebsart Konstantspannung, entsprechend der Abbildung (4-5).

Da das Drehmoment des Schrittmotors sowohl vom Strom als auch stark von der Frequenz abhängt, andererseits die zu einer Erwärmung führende Verlustleistung möglichst gering gehalten werden soll, ist zwischen der Steuerkarte (8) und dem Schrittmotor eine variable Widerstandskarte eingefügt. Die Widerstände werden so eingestellt, daß das er-

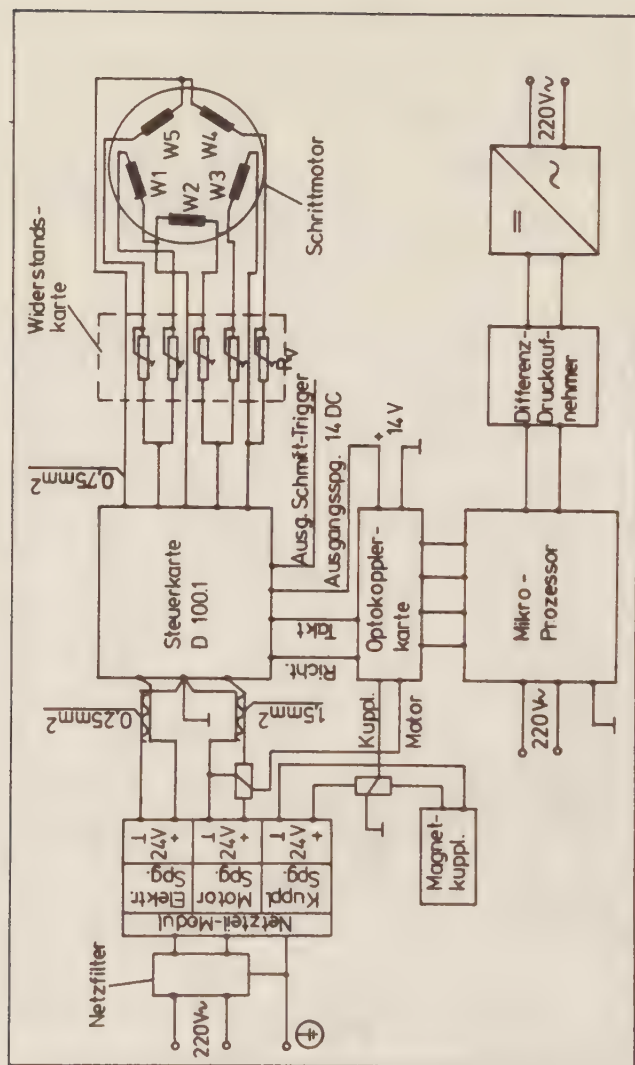


Abb. (4-5): Blockschaltbild der erweiterten Berger-Schrittmotorsteuerung

forderliche Drehmoment bei einem Start-Stop Betrieb bei einer Frequenz von 1 kHz gerade ausreichend ist.

Zur Erzeugung der Taktfrequenz für die Steuerkarte und zur gleichzeitigen Erfassung der Meßdaten wird ein Commodore Computer, Typ 8032, benutzt ⁴¹. Der "user port" des Rechners und die Schrittmotorsteuerkarte sind durch eine Optokopplerkarte galvanisch getrennt. Als Stellgröße dient das Ausgangssignal des Differenzdruckaufnehmers.

Die Software der Motoransteuerung bietet folgende Möglichkeiten ⁴¹:

- Motor an/aus (Ein- bzw. Ausschalten des Schrittmotors)
- Kupplung an/aus (Ein- bzw. Ausschalten der Kupplung)
- Vor-, Rücklauf (Festlegung der Drehrichtung)
- Frequenz (Festlegung der Schrittfrequenz)
- Start/Stop (manueller Betrieb)
- Schrittzahl (Vorgabe der auszuführenden Schrittzahl)

Weiterhin ist die Möglichkeit der Annäherung an eine Grenzfrequenz entsprechend eines vorgegebenen Frequenzprofils vorgesehen, wurde jedoch nicht vollständig ausgeführt.

Die Experimente wurden ausschließlich im Modus "Start/Stop" bzw. "Schrittzahl" durchgeführt.

4.4 Präzisionsthermostat

Das Prinzip der Thermostatisierung wurde von einem von Wagner et al. entwickelten mehrstufigen Präzisionsthermostaten übernommen, der dort zur Untersuchung des (p,p,T)-Zustandsverhaltens von Schwefelhexafluorid im kritischen Gebiet dient ³⁷.

An die Güte der Thermostatisierung müssen sehr hohe Anforderungen gestellt werden (vgl. 3.5). So erfordert die Durchführung der Messungen eine hohe räumliche und zeitliche Temperaturkonstanz der Meßanordnung. Weiterhin sind kurze Einstellzeiten der Thermostatentemperatur notwendig, da jeder Meßpunkt bei einer anderen Temperatur aufgenommen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein zweistufiger Thermostat verwendet. Die Meßeinheit ist auf einer Kupferplatte montiert und wird nach oben von einer Vakuumhaube abgeschlossen, die ebenfalls auf der Kupferplatte befestigt ist. Kupferplatte und Vakuumhaube bilden die innere Thermostatenstufe, deren Temperatur von einem Regelkreis kontrolliert wird. Diese Einheit befindet sich ihrerseits in einem Luftthermostaten, der äußeren Thermostatenstufe mit einem weiteren, unabhängigen Regelkreis (Abb. (4-6)).

Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus des Thermostaten und der Regelstufen wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

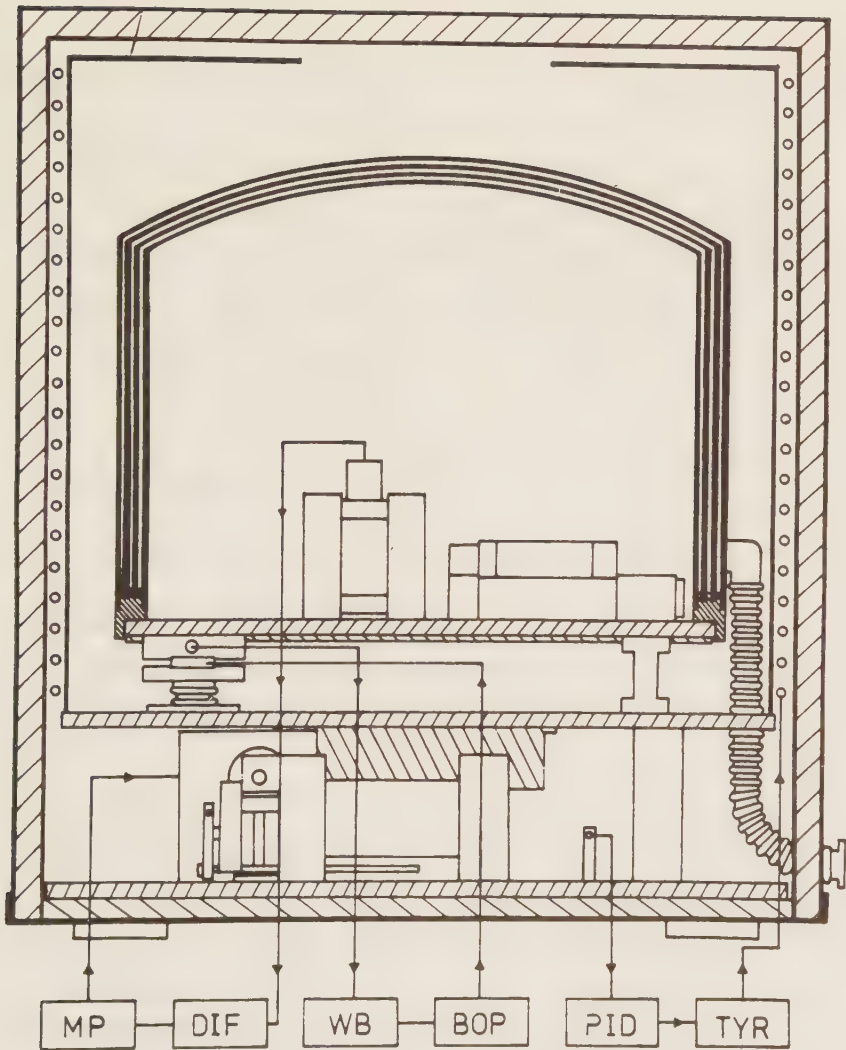


Abb. (4-6): Schematischer Aufbau des zweistufigen Thermostaten und der Versuchseinheit.

(MP: Mikroprozessor; DIF: Elektronik des Differenzdruckaufnehmers; WB: Wechselstrombrücke; BOP: bipolarer Operationsverstärker; PID: PID-Regler; TYR: Thyristorsteller)

4.4.1 Vakuumhaube

Um die gewünschte hohe Temperaturkonstanz des Thermostaten zu erreichen, muß der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf ein Minimum reduziert werden ^{37,42}.

Der Grundgedanke bei dem Aufbau des Thermostaten beruht darauf, den Wärmeaustausch des Thermostateninneren mit der Umgebung auf reine Strahlungsübergänge zu reduzieren. Aus diesem Grund ist die Meßeinheit nach oben von einer Vakuumhaube abgeschlossen, die die Ausnutzung des großen Vorteils einer Vakuumisolierung ermöglicht.

Die Vakuumhaube besteht aus vier je 2 mm starken Kupferhauben mit einem Abstand von 2 mm zwischen den einzelnen Hauben, einer Bauhöhe der äußeren Haube von ca. 270 mm und einem Durchmesser von ca. 360 mm.

Aus Stabilitätsgründen ist der obere Teil der Kupferhaube als Klöpperboden ausgelegt, an den zur Verlängerung ein Kupferzylinder angeschweißt wurde.

Alle vier Einzelteile wurden chemisch vernickelt und anschließend hochglanzpoliert und auf einen gemeinsamen Kupferring von 21 mm Stärke aufgelötet. Die beiden inneren "Strahlenschutzschirme" enthalten Bohrungen von 50 mm Durchmesser, die äußere Haube ist mit einem flexiblen Vakuumschluß versehen.

Im stationären Betriebszustand wird die Vakuumhaube über die Grundplatte der inneren Thermostatenstufe und somit über den

Kupfergrundring auf eine vorgegebene Temperatur gebracht. Auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer ist davon auszugehen, daß die Innenwand der Haube fast völlig isotherm ist. Die Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die maximale Temperaturdifferenz auf der Außenwand der Vakuumbaube durch einen äußeren Thermostaten auf höchstens 0,1 K beschränkt werden kann (vgl. 4.4.3).

4.4.2 Innerer Thermostat

Die Basisplatte aus Kupfer der inneren Thermostatenstufe ist über insgesamt acht Peltierelemente mit der oberen Aluminiumplatte der äußeren Thermostatenstufe verbunden (vgl. Abb.(4-4) und (4-6)). Da für die verwendeten Peltierelemente nur eine geringe Druckbelastung zulässig ist, wird das große Gewicht der Innenstufe von Kunststoffabstandshaltern aufgefangen. Die unterschiedliche Dicke der Peltierelemente wird über Bälge ausgeglichen, die mit Aluminiumpulver gefüllt und auf die unteren Kupferflansche der Peltierelemente aufgelötet sind.

Durch die ausschließliche Verwendung von Kupfer für den mechanischen Aufbau des Innenthermostaten und die Anordnung der Peltierelemente im Randbereich der Kupferplatte wird ein nahezu isothermer Zustand des Fußringes der Vakuumbaube erreicht.

Eine kalibrierte Wechselstrombrücke, F.-16 (9), erlaubt einen direkten Soll/Ist-Wert Vergleich der aktuellen Temperatur des inneren Thermostaten, wobei ein Pt-100 Platinwiderstand als temperaturabhängiger Widerstand innerhalb der Brückenschaltung dient. Der Platinwiderstand ist in dem oberen Kupferflansch eines Peltierelementes angeordnet, woraus eine besonders verzögerungsarme Regelstrecke resultiert. Grundsätzlich wurden alle Temperaturmessungen in Vierleiter-technik durchgeführt, um die Zuleitungswiderstände zu kompensieren.

Das Potential am 0-10 V Ausgang der Wechselstrombrücke, F.-16, dient als Eingangssignal für einen bipolaren Operationsverstärker (10), dessen Verstärkungsfaktor mittels eines Potentiometers so eingestellt wurde, daß ein maximaler Betriebsstrom der Peltierelemente von 1,5 A nicht überschritten wurde. Das bipolare Verhalten des Operationsverstärkers liefert einen Strom, dessen Richtung von der Polarität der Eingangsspannung bestimmt wird und der der Eingangsspannung streng proportional ist; die Peltierelemente wirken somit als Kühl- und Heizelemente. Der unterschiedliche Wirkungsgrad der Peltierelemente bei wechselnder Polarität wirkte sich auf die Temperaturkonstanz nicht negativ aus.

Die Anordnung erlaubt eine Temperaturänderung in Schritten von 2,5 mK.

4.4.3 Äußerer Thermostat

Der äußere Thermostat ist als Luftthermostat ausgelegt. Er besteht aus einem ca. 20 mm starken zylindrischen Isolationsmantel und einer damit starr verbundenen Innenhaube, deren oberes Ende eine zentrale Öffnung aufweist (vgl. Abb. (4-6)). In dem Zwischenraum der beiden Hauben sind Mantelheizleiter (Gesamtlänge ca. 10 m) angeordnet. Die nach außen isolierte Basisplatte dient als Träger einer zweiten Aluminiumplatte, auf der der Innenzylinder aufliegt. Diese obere Platte dient gleichzeitig als Halterung für einen Ventilator, der eine starke Luftzirkulation innerhalb des äußeren Thermostaten bewirkt, wobei das gesamte Volumen ca. einmal pro Sekunde umgewälzt wird. Die durch die Mantelheizleiter erwärmte Luft strömt dabei durch die obere Öffnung des Innenzylinders entlang der Außenwand der Vakuumhaube zum Ventilator.

Die Heizleistung der Mantelheizleiter wird von einem PID-Regler (11) in der Betriebsart Impulsgruppensteuerung in Verbindung mit einem Thyristorsteller (12) geregelt; als Stellgröße dient die Abweichung der Lufttemperatur im äußeren Thermostaten von einem vorgegebenen Sollwert, der am PID-Regler auf 0,01 K vorgewählt wird.

Eine selbstgefertigte Zusatzschaltung bietet die Möglichkeit, daß vom Thyristorsteller nur noch jede zweite Halbwelle berücksichtigt wird.

Hierdurch kann die Heizleistung der Mantelheizleiter nach dem schnellen Erreichen einer vorgegebenen Temperatur um den Faktor zwei reduziert werden.

4.5 Temperaturmessung

Zur Bestimmung des Absolutwertes der Referenztemperatur T_R und der Temperaturdifferenz von Referenz- und Meßtemperatur wird die Wechselstrombrücke, F.-17 der Firma ASL, benutzt. Die Genauigkeit dieser Brücke wird mit 1 ppm angegeben, was bei der Verwendung eines Pt-100 Widerstandsthermometers einer Auflösung von 0,25 mK entspricht. Bei Verwendung des 0-10 V Analogausganges und eines Filters lassen sich auf einem Schreiber Temperaturdifferenzen von 0,05 mK noch gut erkennen.

Die Temperaturänderungen der äußeren Thermostatenstufe werden an der Verstelleinheit mit einem 6-stelligen Multi-meter (14), Auflösung 2,5 mK, gemessen (Meßfühler: Pt-100).

4.6 Hochvakuumteil und Füllvorrichtung

Eine Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Rotationspumpe erzeugt in der Vakuumhaube ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-3}$ Pa oder besser. Das Vakuum wird über ein Penningvac- und ein Thermovac-Meßgerät kontrolliert.

Als Füllvorrichtung wird das Füllsystem der von Specovius und Findenegg⁴ beschriebenen gravimetrischen Hochdruck-mikrowaage benutzt. Ein Autoklav aus Kupfer-Beryllium dient zur Erzeugung des benötigten Fülldruckes von ca. 5 MPa und gleichzeitig zur Nachreinigung des Meßgases.

Ein Röhrenofen mit zugehöriger Steuerelektronik ermöglicht ein schnelles Aufheizen des Thermostaten.

Die Druckregelung erfolgt über mehrere Absperr- und Feindosierventile.

Da Schwefelhexafluorid bei Raumtemperatur unter dem hohen Fülldruck auskondensieren würde, wurden alle Zuleitungs-kapillaren und Ventile mit Heizbändern umwickelt und mit Gewebebändern isoliert.

Zur Evakuierung der Meßzellen wird der Pumpstand der gravimetrischen Apparatur (Rotations- und Hg-Diffusionspumpe) eingesetzt.

4.7 Kalibrierungen und Funktionsüberprüfung der Gesamtapparatur

4.7.1 Kolben-Zylindersystem

Der Innendurchmesser des gehohnten Zylinders wurde mit einem Innenmeßfühler bestimmt und beträgt $(12,000 \pm 0,001)$ mm.

Die Kalibrierung des Kolbenvorschubs in Abhängigkeit von der Schrittzahl wurde mit einem Kathetometer vorgenommen. Dabei wurde der Verfahrweg der Führungsschiene der Satelliten-Rollenspindel, die mit dieser starr verbunden ist, gemessen. Das optische System erlaubt eine Messung der Längenänderung auf 0,01 mm.

Innerhalb dieser Meßgenauigkeit konnte keine Abweichung der gemessenen von den theoretischen Werten festgestellt werden, die entsprechend dem Übersetzungsverhältnis von Getriebe und Satelliten-Rollenspindel berechnet wurden. 46000 Schritte des Motors bewirken einen Kolbenvorschub von $(1 \pm 0,01)$ mm.

4.7.2 Druckaufnehmer

Eine Überprüfung des Hysterese- und Nullpunktverhaltens des Differenzdruckaufnehmers, sowie der Eichkonstanten des Absolutdruckaufnehmers in Abhängigkeit von der Temperatur, war mit den zur Verfügung stehenden Meßgeräten nicht möglich. Lediglich der Nullpunkt des Absolutdruckaufnehmers im Hochvakuum bei Raumtemperatur diente als Bezugspunkt.

4.7.3 Leckrate von Adsorptions- und Referenzzelle

Um die Leckrate der Apparatur festzulegen, wurden Adsorptions- und Referenzzelle mit Helium bei 5 MPa und einer

Thermostatentemperatur von ≈ 333 K gefüllt. Der Druckabfall der Referenzzelle wurde über 340 Stunden verfolgt. Es ergab sich eine Leckrate von $2,5 \cdot 10^{-3}$ % des Absolutdruckes pro 24 Stunden. Üblicherweise wird die Leckrate in Torr·Liter/Sekunde angegeben; die ungewöhnliche Angabe in Prozent des Enddruckes pro Zeit wird hier bevorzugt, da die Absolutvolumina der Zellen nicht bekannt sind.

Die Druckdifferenz zwischen Adsorptions- und Referenzzelle wurde parallel verfolgt; hierdurch konnte festgestellt werden, daß die Leckrate von Adsorptions- und Meßzelle von der gleichen Größenordnung ist.

Ergänzend wurde ein Langzeitversuch mit dem Meßgas von 665 Stunden Meßdauer vorgenommen. Der Fülldruck der Zelle betrug $39,16 \cdot 10^5$ Pa, die Umgebungstemperatur $(320,452 \pm 0,001)$ K (Anhang, Tab.6). Die Leckrate für Schwefelhexafluorid berechnet sich zu $4 \cdot 10^{-4}$ % des Absolutdruckes pro 24 Stunden.

4.7.4 Kalibrierung der Temperatur-Meßfühler

Die Absolutwerte des internen induktiven Spannungsteilers der Wechselstromwiderstandsbrücke F.-17 wurde in Vierleiterschaltung mit zwei Eichwiderständen von 10Ω bzw. 100Ω verglichen. Die Absolutwerte der Eichwiderstände sowie der Temperatur- und Alterungskoeffizient wurden laut Eichschein

von der Fa. Tettex AG (Zürich) festgelegt.

Der zur Temperaturmessung in der Meßzelle eingesetzte Pt-100 Platinwiderstand wurde gegen ein von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichtes Pt 25-Platinwiderstandsthermometer (Pt-32 PtB 73; Nr. PtB-3.12-5510/73) entsprechend der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968 (IPTS-68) ⁴³ kalibriert. Die in Tabelle 1 bis 6 angegebenen Temperaturen wurden entsprechend dieser Kalibrierung aus dem jeweiligen Widerstandswert berechnet.

4.7.5 Volumenänderung des Druckübertragungsöles

Zur Auswertung der Meßergebnisse muß weiterhin die Volumenänderung des Übertragungsöles in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Hierzu wurden Referenz- und Adsorptionszelle mit Helium bei einem Druck von ca. 5 MPa gefüllt und die Temperatur schrittweise von 333 K an abgesenkt. Die Volumenabnahme des Öls verursachte eine Vergrößerung des Volumens der Adsorptionszelle und somit einen Differenzdruck zwischen Referenz- und Adsorptionszelle. Durch einen Vorschub des Kolbens wurde diese Differenz ausgeglichen und die ausgeführte Impulszahl des Schrittmotors in Abhängigkeit von der Temperatur durch ein Polynom 2. Grades angepaßt. Die in Tabelle 1 bis 5 des Anhangs angegebenen Meßwerte wurden entsprechend dieser Anpassung korrigiert.

4.7.6 Funktionsüberprüfung der Thermostatenstufen

Eine Überprüfung der Funktionsweise der beiden Thermostatenstufen wurde in Verbindung mit dem bereits erwähnten Langzeitversuch durchgeführt. Der Temperaturverlauf der äußeren Thermostatenstufe, $T_a = f(t)$, und der inneren Thermostatenstufe, $T_i = f(t)$, ist in Abbildung (4-7) wiedergegeben.

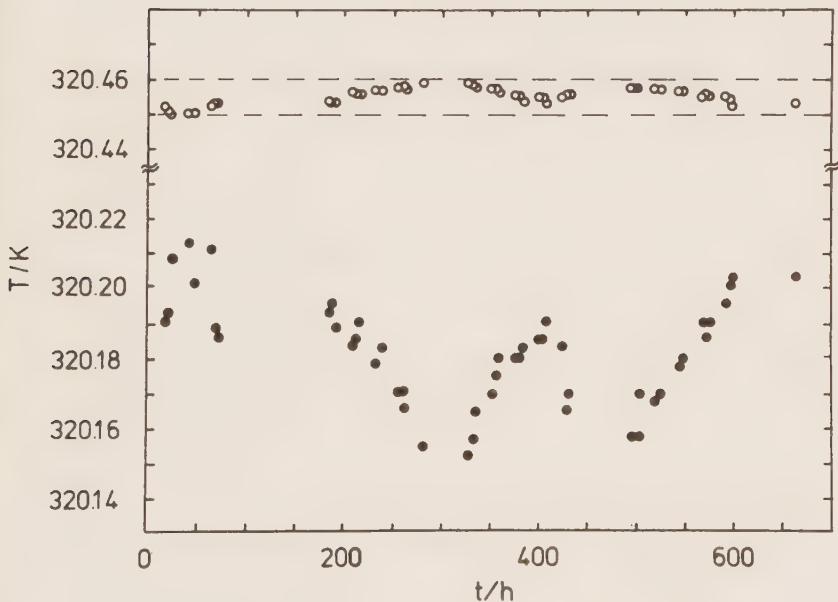


Abb. (4-7): Temperaturverhalten des Thermostaten.

In der unteren Hälfte der Abbildung (•) ist die Temperatur der äußeren Thermostatenstufe T_a gegen die Zeit aufgetragen. Die Temperatur der Meßzelle T_i ist im oberen Teil dargestellt (o)

Die zeitliche Temperaturschwankung der äußeren Thermostatenstufe betrug bei einer Meßdauer von 665 Stunden maximal $\pm 0,03$ K. Für den Temperaturverlauf T_i der inneren Regelstufe ergibt sich eine maximale Temperaturschwankung von $\Delta T = \pm 0,005$ K über die gesamte Versuchsdauer. Da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes im Mittel 24 Stunden beträgt, kann für die Messungen eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,001$ K angenommen werden.

5 Durchgeführte Messungen

5.1 Adsorbens

Als Adsorbens wurde Graphon verwendet. Graphon entsteht durch Graphitierung von Spheron 6, einem Channel-Ruß der Fa. Cabot Corp. Mass. (USA) mit der Bezeichnung S 301. Die Graphitierung erfolgt bei 3000 K (unter Schutzgas). Die Herstellung von Rußen nach dem Channel-Verfahren beruht auf einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Die entstehenden sehr kleinen Rußteilchen (Durchmesser < 30 nm) lagern sich zu größeren Aggregaten zusammen. Beim Graphitieren der Rußteilchen bildet sich eine äußere graphitierte Kapsel, die innen Hohlräume bildet. Die äußere Oberfläche ist sehr homogen und besteht zu 99% aus Graphitbasisflächen⁴⁴. Als spezifische Oberfläche a_s wurde, entsprechend einer früheren Arbeit, ein Wert von $a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$ angenommen⁷.

5.2 Vorbehandlung des Adsorbens

Eine größere Menge des Adsorbens wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen in einem Soxhlet-Extraktor mit Heptan gereinigt. Dabei wurden bereits adsorbierte Schichten gegen Heptan ausgetauscht. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 700 K bei einem Druck von ca. $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa wurde anschlie-

gend das Heptan desorbiert. Nach dem Abkühlen wurde die Probe mit trockenem Stickstoff begast und in einem geschlossenen Glasgefäß aufbewahrt.

Sowohl bei den Messungen dieser Arbeit, als auch bei den von Lewandowski ⁹ durchgeführten gravimetrischen Adsorptionsuntersuchungen über einen größeren Druckbereich, wurden kleinere Mengen der nach dem obigen Verfahren vorbehandelten Graphonprobe benutzt. Dieses ist von Bedeutung, da aus den Werten dieser gravimetrischen Messungen die Grenzflächenkonzentrationen Γ_R bei der Anfangstemperatur T_R der volumetrischen Differenzmessungen bestimmt wurden.

5.3 Adsorptiv

Als Adsorptiv wurde Schwefelhexafluorid der Fa. Messer-Griesheim in einer Reinheit von 99,9% verwendet. Da SF_6 unpolar ist und eine nahezu kugelförmige Molekülgestalt besitzt, ist es für einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Modellen besonders geeignet. Es ist ein leicht erhältliches, chemisch nahezu inertes Gas.

Um eine möglichst unkomplizierte Thermostatisierung zu erreichen, sollte eine Meßsubstanz gewählt werden, deren kritische Temperatur knapp oberhalb der Raumtemperatur liegt. Neben SF_6 ($T_C = 318,7$ K) wird diese Forderung z.B. noch

von CO_2 ($T_c = 304,2 \text{ K}$) erfüllt. Da der kritische Druck von SF_6 mit ca. 3,8 MPa entschieden niedriger liegt als bei CO_2 mit ca. 7,4 MPa wurde SF_6 als Meßfluid ausgewählt.

Die in dieser Arbeit verwendeten kritischen Parameter nach Watanabe et al.⁴⁵ sind in der Tabelle (5-1) aufgeführt.

Tab. (5-1): Molmasse und kritische Parameter von SF_6

Molmasse ⁴⁶	M/kg mol^{-1}	0,14605
krit. Temperatur ⁴⁵	T_c/K	$318,70 \pm 0,02$
krit. Druck ⁴⁵	p_c/MPa	$3,7590 \pm 0,0017$
krit. Dichte ⁴⁵	$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$	$0,740 \pm 0,002$

Für die quantitative Bestimmung des Temperaturverhaltens und die Berechnung des kritischen Exponenten τ der Adsorption im kritischen Bereich hat der genaue Abstand der Meßtemperatur von der kritischen Temperatur $T - T_c$ einen starken Einfluß (vgl. 6.4).

Aus diesem Grund wurde versucht, die kritische Temperatur des verwendeten SF_6 durch Meniskusbeobachtungen in einer einfachen optischen Zelle zu bestimmen. Bei diesem Experiment ließ sich die Temperatur jedoch nur mit einer relativ großen Unsicherheit von $\pm 0,04 \text{ K}$ festlegen.

Der so ermittelte mittlere Wert für T_c entspricht dem oben

angegebenen Wert ($T_c = 318,70 \text{ K}$) von Watanabe et al.⁴⁵. Die Tabelle 7 im Anhang gibt eine Übersicht über die kritischen Parameter von SF_6 , die von verschiedenen Autoren in den letzten Jahren veröffentlicht wurden⁴⁷⁻⁵³.

5.4 Durchführung einer Messung

Ca. 2 g des Adsorptionsmittels wurden in ein Metallschiffchen eingewogen und in die Adsorptionszelle gebracht. Danach wurde die gesamte Meßanordnung auf die Referenztemperatur T_R erwärmt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden lang evakuiert.

Anschließend wurde das Meßfluid in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Autoklaven einkondensiert. Nach der Entfernung der Kühlung wurde zur Nachreinigung des SF_6 die überstehende Gasphase abgesaugt. Über Feindosierventile wurde das Adsorptions- und Referenzsystem gefüllt. Um den berechneten Fülldruck zu erreichen wurde der Autoklav im Röhrenofen auf ca. 373 K erhitzt.

Nach der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes der Meßanordnung wurden die Faltenbalgventile geschlossen und der Differenzdruck zwischen Adsorptions- und Referenzzelle durch Verstellung des Kolbens ausgeglichen. Hierdurch wurde gleichzeitig der Nullpunkt der Schrittzählung festgelegt. Anschließend wurde aus dem Absolutdruck und der Temperatur T_R die eingestellte Dichte berechnet; Fehler durch die

Auslenkungen der Meßmembranen des Differenzdruckaufnehmers waren somit ausgeschlossen.

Die Temperaturerniedrigung erfolgte stufenweise, wobei der Betrag der Temperaturänderungen von ca. 3 K für den Temperaturbereich $T_R > T > T_C + 5 \text{ K}$ (T in K) auf 0,05 K bei Annäherung an die kritische Temperatur reduziert wurde.

Nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde zum Ausgleich der Druckdifferenz zwischen Adsorptions- und Referenzzelle die Stellung des Kolbens mit einer Schrittfrequenz von 20 bis 400 Hz verändert. Der Vorgang wurde so lange wiederholt, bis nach erneuter Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes kein Differenzdruck zwischen den beiden Systemen mehr auftrat. Die Dauer bis zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes betrug in Abhängigkeit von der Entfernung vom kritischen Punkt ($T - T_C$) zwischen 6 und 30 Stunden.

Zur Bestimmung einer Adsorptionsisochore wurden mindestens zwei unabhängige Meßreihen bei der gleichen Dichte durchgeführt.

Die Abweichung der Kolbenstellung von der Anfangsposition nach erneuter Einstellung der Anfangsbedingungen am Ende jeder Meßreihe diente als Kriterium für die Meßunsicherheit (vgl. 5.8).

5.5 Zustandsgleichung für SF_6

Zur Berechnung der Dichte ρ aus dem Fülldruck p und der Referenztemperatur T_R muß die Zustandsgleichung von SF_6 im Gebiet um die Referenzisotherme sehr gut bekannt sein. Von Biswas et al. wurde kürzlich im van der Waals Laboratorium (Amsterdam) die Zustandsfläche für SF_6 vermessen⁵⁴. Unter anderem wurden bei der Temperatur $T = 333,18 \text{ K}$, die genau der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Referenztemperatur T_R entspricht, acht unabhängige Meßreihen mit insgesamt 107 Meßwerten durchgeführt.

Die Zahlenwerte der Meßpunkte selbst stehen bislang nicht zur Verfügung, jedoch wurde von Biswas et al. ein Vergleich ihrer Meßergebnisse mit zwei in der Literatur beschriebenen Zustandsgleichungen durchgeführt; einer von Mears et al. angegebenen Martin-Hou Gleichung⁵⁵ und einer erweiterten Benedict-Webb-Rubin Beziehung nach Morsy⁵⁶.

Als Zustandsgleichung zur Beschreibung des (p, ρ, T) -Verhaltens von SF_6 wurde in der vorliegenden Arbeit die von Mears et al. angegebene Beziehung benutzt, da sie die Meßwerte von Biswas et al. besser wiedergibt.

Die Koeffizienten der Martin-Hou Gleichung

$$p = \sum_{i=1}^{i=5} \frac{A_i + B_i T + C_i \exp(-KT/T_c)}{(V - b)^i} \quad (5-1)$$

wurden von Mears et al. durch Anpassung dieser Beziehung an sieben eigene Isochoren⁵⁵ und fünf Isothermen von Clegg et al.⁵⁰ ermittelt.

Tabelle (5-2): Konstanten der Martin-Hou Gleichung nach Mears et al.⁵⁵

i	A_i	B_i	C_i
1	0,0	0,56926365	0,0
2	$-4,99043505 \cdot 10^2$	0,54854082	$-2,37588665 \cdot 10^4$
3	$4,12453944 \cdot 10^2$	$-0,334003447$	$2,37588665 \cdot 10^4$
4	$-1,61292746 \cdot 10^2$	0,0	0,0
5	-0,48996987	0,109417750	$-3,08268133 \cdot 10^3$

T/K ; $V = \text{cm}^3/\text{g}$; p/bar ; $K = 6,883022$; $T_c = 318,80 \text{ K}$;

$b = 0,3273673$

5.6 Ergebnisse

Mit den angegebenen Substanzen wurden folgende Isochoren gemessen:

Messung Nr.:	1	2	3	4	5
q/q_c	1,117	1,065	1,000	0,949	0,899

Der Temperaturbereich betrug $-0,3 < (T - T_C)/K < 14,48$.

Pro Isochore wurden mindestens zwei unabhängige Meßreihen durchgeführt.

Aus den direkten Meßgrößen wie den Temperaturen der äußeren und inneren Thermostatenstufe T_a und T_i , dem Absolutdruck p und den benötigten Schrittzahlen Δs zum Druckausgleich zwischen Adsorptions- und Referenzzelle wurden die Änderung der Überschußmasse Δm^s (bezogen auf die Referenztemperatur) und die Grenzflächenkonzentration Γ (nach Gleichung (3-3)) berechnet. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 1 bis 5 im Anhang aufgeführt. Die tabellierten Werte werden in Kapitel 5.6.2 im einzelnen behandelt.

5.6.1 Anfangsbedingungen der Messungen

Die Tabelle (5-3) enthält die Anfangsbedingungen für die fünf gemessenen Isochoren.

Für den Druck und die Dichte werden Mittelwerte angegeben.

Zur Berechnung der Absolutwerte von Γ nach der Beziehung (3-3) müssen die Grenzflächenkonzentrationen Γ_R bei der Referenztemperatur T_R bekannt sein.

Lewandowski führte entlang der Referenzisotherme fünf unabhängige Messungen im Druckbereich von 0,2 bis 10 MPa durch ⁹.

An die Meßpunkte jeder dieser fünf Isothermen wurde ein Polynom 3.Grades als Funktion der Dichte angepaßt.

Tabelle (5-3): Anfangsbedingungen

Messung Nr.	T_1/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	$g/g \text{ cm}^{-3}$
1	333,188	51,918	0,8290
2	333,178	51,028	0,7906
3	333,183	50,025	0,7422
4	333,183	49,275	0,7042
5	333,177	48,551	0,6673

Die hieraus berechneten Grenzflächenkonzentrationen Γ_R bei der Referenztemperatur und den Dichten der volumetrischen Differenzmeßreihen sowie die Mittelwerte von $\bar{\Gamma}_R$ sind in Tabelle (5-4) aufgeführt.

Tabelle (5-4): Absolutwerte der Grenzflächenkonzentration Γ_R bei der Referenztemperatur (Lewandowski ⁹)

g $g \text{ cm}^{-3}$	$\Gamma_R/\mu\text{mol m}^{-2}$					$\bar{\Gamma}_R$ $\mu\text{mol m}^{-2}$
	Mess. a	Mess. b	Mess. c	Mess. d	Mess. e	
0,829	7,720	8,082	8,949	8,233	7,739	8,145
0,7906	8,473	8,811	9,717	8,980	8,528	8,901
0,7422	9,394	9,700	10,634	9,888	9,470	9,817
0,7042	10,072	10,349	11,290	10,551	10,156	10,484
0,6673	10,669	10,921	11,853	11,134	10,752	11,066

5.6.2 Auswertung der Meßergebnisse

Die im Anhang tabellierten Temperaturen T_i der Meßeinheit und T_a der äußeren Thermostatenstufe (Tab. 1 bis 6) wurden entsprechend der in Kapitel 4.7 beschriebenen Kalibrierungen aus den jeweiligen Widerstandswerten der Temperaturmeßfühler berechnet.

Die Berechnung des Druckes erfolgte aus den druckabhängigen Eigenschwingungszeiten des Quarzes im Absolutdruckaufnehmer nach der vom Hersteller vorgeschriebenen Beziehung:

$$p = A(1 - t_0/t(p)) - B(1 - t_0/t(p))^2 \quad (5-2)$$

A und B sind Konstanten, $t_0 = 25,38226 \mu s$ ist die geeichte Eigenschwingzeit des Quarzes für $p \rightarrow 0$ (vgl. 4.7), $t(p)$ die gemessene Schwingzeit bei dem jeweiligen Absolutdruck p. Die Parameter von Gleichung (5-2) sind in Tabelle (5-5) aufgeführt.

Tabelle (5-5): Parameter der Eichfunktion (5-2) des Quarz-Absolutdruckaufnehmers

$A = 643,0128 \text{ bar}; B = 392,5863 \text{ bar}; t_0 = 25,38226 \mu s$

Die im Anhang (Tab. 1 bis 5) angegebene Schrittzahl Δs stellt die Differenz der gemessenen Schrittzahl s für einen

gegebenen Temperaturschritt ΔT mit dem Adsorptionsmittel und der Schrittzahl s_0 für dasselbe Temperaturinkrement ohne das Adsorptionsmittel (infolge der Volumenänderung des Druckübertragungsöles) dar:

$$\Delta s = s - s_0 \quad (5-3)$$

Die Korrekturgröße s_0 wurde entsprechend der in Kapitel 4.7 beschriebenen Kalibrierung berechnet. Da diese Korrektur von der jeweiligen Füllmenge an Öl abhängt, die nicht genau bestimmbar ist, wird auf eine Angabe von s und s_0 verzichtet. Weiterhin wurde bei der Berechnung von Δs berücksichtigt, daß sich ca. $1/3$ des Übertragungsöles in der äußeren und $2/3$ in der inneren Thermostatenstufe befindet.

Die Grenzflächenkonzentration Γ ergab sich nach Gleichung (3-3).

5.7 Graphische Darstellung der Meßergebnisse

Die fünf gemessenen Isochoren sind in Abbildung (5-1) und (5-2) graphisch dargestellt. Um eine größere Übersichtlichkeit zu erreichen, wurden jeweils die Isochoren mit einer reduzierten Dichte $g/g_c < 1$ und $g/g_c > 1$ zusammengefaßt.

Die Grenzflächenkonzentration in $\mu\text{mol m}^{-2}$ ist dabei als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Die Meßpunkte der einzelnen Isochoren sind durch verschiedene Symbole gekenn-

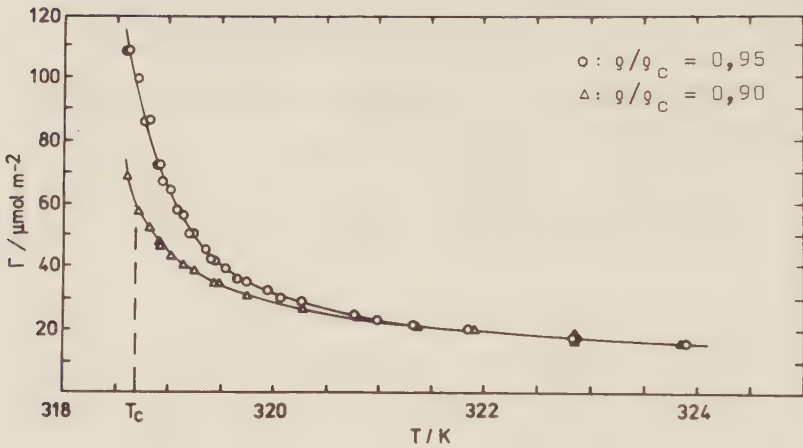


Abb.(5-1): Grenzflächenkonzentration Γ als Funktion der Temperatur für zwei Isochoren ($q < q_c$)

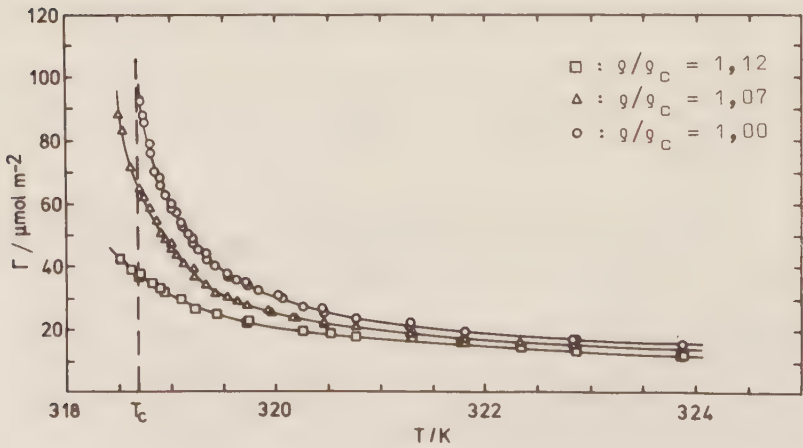


Abb.(5-2): Grenzflächenkonzentration Γ als Funktion der Temperatur für drei Isochoren ($q > q_c$)

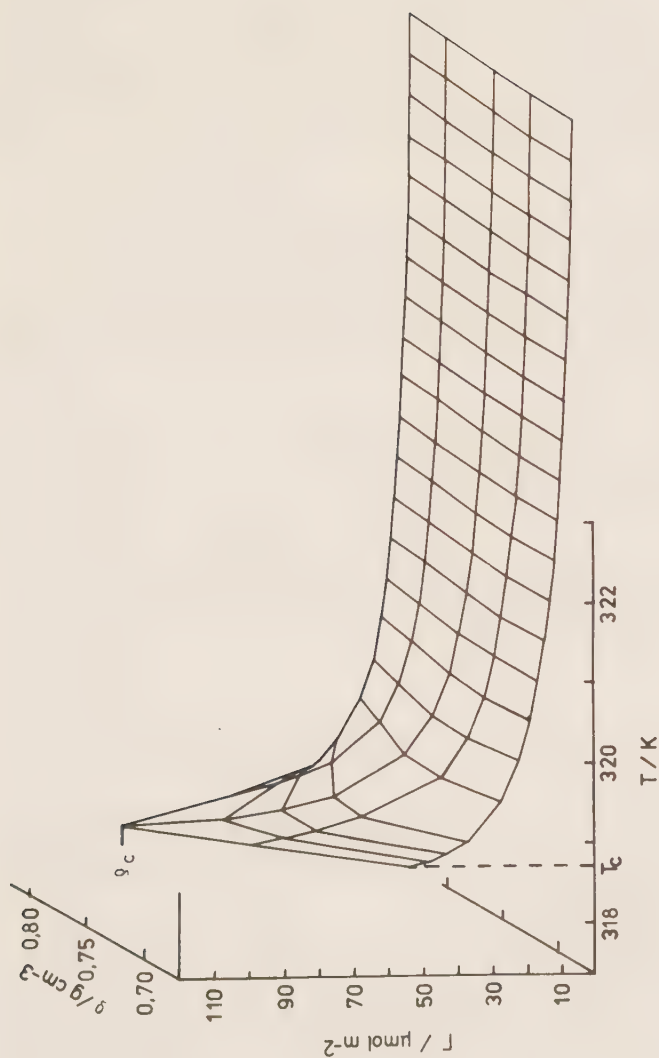


Abb. (5-3): Dreidimensionale Darstellung der Meßergebnisse für alle fünf Adsorptionsisochoren im Bereich $0,9 < \rho/\rho_c < 1,12$ für Temperaturen $1 < T/T_c < 1,03$

zeichnet.

Zusätzlich ist die kritische Temperatur eingezeichnet.

Die Tatsache, daß die Isochoren bei $g/g_c < 1$ und bei $g/g_c > 1$ bis zu Temperaturen $T < T_c$ reichen, ist auf die Krümmung der Koexistenzkurve zurückzuführen.

Die dreidimensionale Darstellung der Isochoren im (p, g, T) -Raum gibt die Abbildung (5-3) wieder. Zusätzlich zur kritischen Temperatur ist in dieser Darstellung die kritische Dichte eingezeichnet.

5.8 Fehlerabschätzung

Der Fehler in der Bestimmung der Grenzflächenkonzentration $\delta\Gamma$ setzt sich aus drei Termen zusammen:

$$\delta\Gamma = \delta\Gamma_{gr} + \delta(\Delta\Gamma)_s + \delta(\Delta\Gamma)_{öl} \quad (5-4)$$

Der erste Term $\delta\Gamma_{gr}$ beinhaltet die Fehler, die aus der gravimetrischen Bestimmung der Grenzflächenkonzentration am Referenzpunkt resultieren.

Der zweite Term $\delta(\Delta\Gamma)_s$ beruht auf der Unsicherheit des Nullabgleichs des Differenzdruckaufnehmers.

Im dritten Term $\delta(\Delta\Gamma)_{öl}$ wird der Leckverlust des Öles, der auf die Kolbenbewegung zurückzuführen ist, berücksichtigt.

Die Unsicherheit $\delta \Gamma_{gr}$ der gravimetrischen Messungen entspricht dem Fehler von Γ_R . Lewandowski gibt für den relativen Fehler $\delta \Gamma_R / \Gamma_R$ bei der mittleren Dichte $\rho = 0,7 \text{ g cm}^{-3}$ und einem zugehörigen Meßwert $\Gamma \approx 10 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ einen Wert von

$$\delta \Gamma_R / \Gamma_R \triangleq 3\%$$

an. Dieser Wert resultiert aus Fehlern in der Auftriebskompensation⁹.

Der Fehler $\delta(\Delta \Gamma)_s$ bei der Berechnung von Γ ergibt sich als Konsequenz daraus, daß die Einstellung des Nullpunktes des Differenzdruckaufnehmers mit einer mittleren Unsicherheit von 1000 Schritten behaftet ist; für einen mittleren Meßwert von $\Gamma = 44 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ ergibt sich ein relativer Fehler von:

$$\delta(\Delta \Gamma)_s / \Delta \Gamma_s \triangleq 0,2 \%$$

Mit Annäherung an den kritischen Punkt nimmt dieser Fehler zu und stellt schließlich wegen der Divergenz der isothermen Kompressibilität eine natürliche Grenze des Meßverfahrens dar.

Beim volumetrischen Differenzverfahren wird der Nullpunkt der Schrittzahl am Referenzpunkt zu Beginn einer Meßreihe festgelegt. Die ausgeführten Schritte s_1 , die zum Abgleich des Differenzdruckaufnehmers notwendig sind, wenn die Referenz-

bedingungen nach der Aufnahme einer Meßreihe erneut eingestellt werden, liefern eine Abschätzung des Fehlers

$$\delta(\Delta\Gamma)_{\ddot{O}L}.$$

Der relative Fehler $\delta(\Delta\Gamma)_{\ddot{O}L}/\Delta\Gamma_{\ddot{O}L}$, der auf dem Leckverlust von Übertragungsöl beruht, muß für jede vermessene Isocho-re gesondert berechnet werden, da der Fehler eine nicht kon-stante dynamische Ursache hat.

In Tabelle (5-6) ist die maximale Abweichung der Schritte vom Nullpunkt s_1 für die verschiedenen Isocho-ren, die maximale Schrittzahl s_m und der daraus resultierende Fehler $\delta(\Delta\Gamma)_{\ddot{O}L}/\Delta\Gamma_{\ddot{O}L}$ aufgeführt.

Tabelle (5-6): Fehlereinfluß des Ölverlustes durch die Kol-benbewegung auf die Meßergebnisse

$g/g \text{ cm}^{-3}$	s_1	s_m	$(\delta(\Delta\Gamma)_{\ddot{O}L}/\Delta\Gamma_{\ddot{O}L})/\%$
0,829	9315	634279	1,5
0,791	15981	1281365	1,2
0,742	33528	1397300	2,4
0,704	35526	1699591	2,1
0,667	7843	1136025	0,7

Ein systematischer Fehler der gesamten Auswertung liegt in

der Unsicherheit der spezifischen Oberfläche von Graphon. Ein Fehler von 10 % ist realistisch.

Fehler durch die Adsorption an den Zellwänden können bei dem Differenzverfahren vernachlässigt werden, da die Wandoberflächen von Referenz- und Adsorptionssystem vergleichbar sind und weiterhin die Oberfläche des eingesetzten Adsorptionsmittels ca. um den Faktor 10^4 größer ist als die Wandfläche der Zellen.

Zur Einstellung der Referenzdichte wurde der zugehörige Druck p entlang der Referenzisotherme aus der Zustandsgleichung nach Mears⁵⁵ berechnet.

Die Tabelle (5-7) zeigt die unterschiedlichen Werte für den Fülldruck bei der Verwendung von verschiedenen Zustandsgleichungen. Die Rechnungen wurden für zwei Literaturwerte der kritischen Dichte $\rho_c = 0,740 \text{ g cm}^{-3}$ (Watanabe et al.)⁴⁵ bzw. $\rho_c = 0,7387 \text{ g cm}^{-3}$ (Makarevich et al.)⁵³ und zwei Referenztemperaturen $T_R = 333,176 \text{ K}$ bzw. $T_R = 333,178 \text{ K}$ ausgeführt.

Betrachtet man die maximalen und minimalen Druckwerte der Tabelle (5-7) als mögliche Fehlergrenzen des Fülldruckes, ergibt sich für einen Druck von $p = 50,0164 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ eine relative Unsicherheit von:

$$\delta p/p \approx 0,4 \%$$

Die Eichgenauigkeit des Absolutdruckaufnehmers wird vom

Hersteller mit 0,015 % angegeben.

Tabelle (5-7): Berechnete Fülldrücke nach drei verschiedenen Zustandsgleichungen

T/K	$\rho_c / \text{g cm}^{-3}$	$p_{\text{ber}} / 10^5 \cdot \text{Pa}$		
		BWR ^a	MH ^b	HWK ^c
333,178	0,7387	49,7582	49,9503	50,0709
333,178	0,7420	49,8318	50,0164	50,1335
333,176	0,7387	49,7565	49,9486	50,0693
333,176	0,7420	49,8301	50,0147	50,1318

a: Benedict-Webb-Rubin Zustandsgleichung ⁵⁶

b: Martin-Hou Zustandsgleichung ⁵⁵

c: Zustandsgleichung mit 44 Termen (Har, Wagner, Kratz) ⁵⁷

Unter Verwendung der Martin-Hou Zustandsgleichung ergibt sich hieraus für die berechnete kritische Dichte ρ_c ein relativer Fehler von:

$$\delta \rho_c / \rho_c \hat{=} 1,24 \% \quad (\text{bzw. } \delta \rho \approx 0,01 \text{ g cm}^{-3})$$

Diese Unsicherheit in der kritischen Dichte ergibt sich allein auf Grund der in der Literatur beschriebenen Zustandsgleichungen für Schwefelhexafluorid.

Der relative Fehler des Absolutwertes der kritischen Temperatur wird durch die Unsicherheit der Kalibrierung von T_c bestimmt (vgl. Kap. 5.3):

$$\delta T_c / T_c \triangleq 0,01 \% \quad (\text{bzw. } \delta T_c = 0,04 \text{ K})$$

6 Diskussion

Die graphische Darstellung der Grenzflächenkonzentration als Funktion der Temperatur in Abbildung (5-1) und (5-2) zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit in einem engen Temperaturbereich knapp oberhalb der kritischen Temperatur ($T/T_c < 1,02$)

Die starke Zunahme der adsorbierten Menge ist auf die Ausbildung von dicken adsorbierten Schichten durch Mehrschichtadsorption zurückzuführen.

Auf das Auftreten von Mehrschichtadsorption im unterkritischen Temperaturbereich $T < T_c$ wurde bereits in Kapitel 1 hingewiesen. Die Ausbildung einer dicken adsorbierten Schicht bei Annäherung an den Sättigungsdampfdruck p_g wurde dabei als eine Kondensation des Dampfes im Anziehungspotential des Festkörpers unter Ausbildung eines benetzenden Flüssigkeitsfilmes aufgefaßt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Verbindung mit den Meßergebnissen von Lewandowski⁹ (vgl. 6.1) zeigen, daß dieses Verhalten nicht abrupt bei der kritischen Temperatur endet, sondern über einen größeren Temperaturbereich abklingt. Somit besteht in diesem Überkritischen Temperaturbereich eine formale Analogie zum Adsorptionsverhalten von Dämpfen in der Nähe ihres Sättigungsdruckes.

Das Phänomen, daß man auch bei überkritischen Temperaturen ein Mehrschichtadsorptionsverhalten findet, kann als Vorbenetzung der Festkörperoberfläche durch das überkritische

Fluid aufgefaßt werden.

In Abbildung (6-1) ist die Grenzflächenkonzentration Γ als Funktion der Temperatur T für alle gemessenen Isochoren dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Meßpunkte nicht mit eingezeichnet (siehe hierzu Abb. (5-1) und (5-2)).

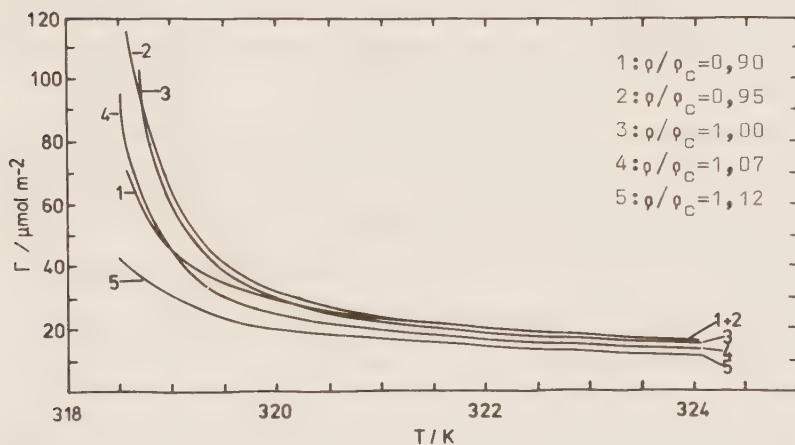


Abb. (6-1): Adsorptionsisochoren von Schwefelhexafluorid an Graphon im Temperaturbereich knapp oberhalb der kritischen Temperatur für reduzierte Dichten $0,9 < \rho/\rho_c < 1,12$

Auffallend bei der graphischen Darstellung der Meßergebnisse in Abbildung (6-1) ist, daß die Adsorptionsisochore einer Dichte ρ_1

($\rho_1 < \rho_c$) von der kritischen und nah-kritischen Adsorptionsisochoren mit Dichten $\rho > \rho_1$ geschnitten wird.

So hat z.B. die Isochore (1) mit $\rho/\rho_c = 0,90$ (Abb.(6-1)) Schnittpunkte mit der kritischen Isochore (3) und mit den Isochoren (2 und 4) mit den reduzierten Dichten $\rho/\rho_c = 0,95$ bzw. $\rho/\rho_c = 1,07$.

D.h die adsorbierte Menge entlang der Isochore (1) ist bis zu einer Temperatur T , die dem Schnittpunkt mit einer anderen Isochore entspricht, größer als die adsorbierte Menge entlang dieser anderen Isochore.

Dieses Verhalten bedeutet, daß der Verlauf der Isothermen von Γ als Funktion der Dichte, bezüglich der kritischen Dichte, nicht symmetrisch ist. Weiterhin setzt das Verhalten der Adsorptionsisothermen die Ausbildung eines Adsorptionsmaximums voraus, wobei sich die Lage dieses Maximums, bezogen auf die Bulk-Dichte, mit Annäherung der Temperatur T an T_c ändert.

Dieser Sachverhalt wird durch die Abbildung (6-2) verdeutlicht. Im Diagramm ist die Grenzflächenkonzentration Γ als Funktion der reduzierten Dichte ρ/ρ_c für 11 verschiedene Isothermen aufgetragen. Diese Darstellung entspricht einer Projektion der Isochoren in Abbildung (5-3) entlang der Temperaturachse auf die $(\Gamma-\rho)$ -Ebene.

Man erkennt, daß die Adsorptionsmaxima bei Dichten unterhalb der kritischen Dichte ρ_c liegen und sich für $T \rightarrow T_c$ der kritischen Dichte nähern.

Eine qualitative Analyse dieses Verhaltens wird in Kapitel 6.2 gegeben.

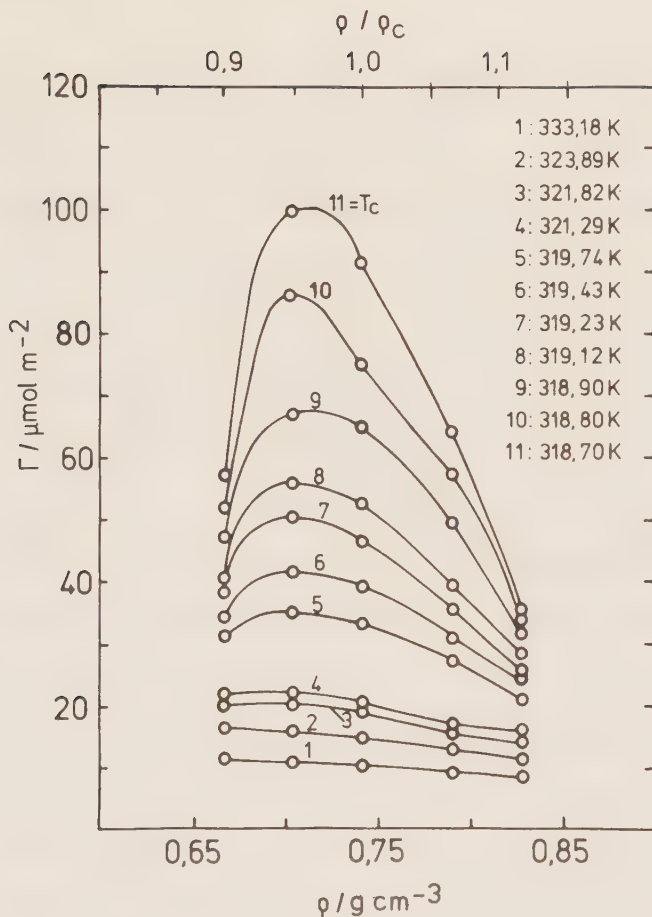


Abb.(6-2): Adsorptionsisothermen für 11 Temperaturen ($T > T_c$) von Schwefelhexafluorid an Graphon als Funktion der Bulk-Dichte ρ bzw. der reduzierten Dichte ρ / ρ_c (volumetrisches Differenzverfahren)

6.1 Vergleich mit gravimetrischen Ergebnissen

Ein direkter Vergleich der Meßergebnisse für das System SF_6 /Graphon mit den Ergebnissen, die mit Hilfe der gravimetrischen Apparatur⁹ erhalten wurden, ist nicht möglich.

Mit der gravimetrischen Methode lassen sich in dem in dieser Arbeit vermessenen nah-kritischen Temperatur- und Dichtebereich keine Messungen mehr durchführen, was im wesentlichen auf Temperatur- und Dichtegradienten auf Grund des Schwerefeldes der Erde zurückzuführen ist.

Die Meßergebnisse zeigen, daß das neu entwickelte volumetrische Differenzverfahren für Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens komprimierter Gase im kritischen Bereich sehr viel besser geeignet ist und somit den Meßbereich der gravimetrischen Apparatur ergänzt.

Dies wird insbesondere durch einen Vergleich der Abbildungen (6-2) und (6-3) deutlich.

Abbildung (6-3) zeigt eine Darstellung der Meßergebnisse der Adsorption von SF_6 an Graphon, die mit Hilfe der gravimetrischen Methode von Lewandowski erhalten wurden⁹. Die Grenzflächenkonzentration ist dabei wieder als Funktion der reduzierten Dichte ρ/ρ_c aufgetragen. Zusätzlich wird durch die beiden gestrichelten Linien der Dichtebereich markiert, der mit der volumetrischen Differenzmethode untersucht wurde. Der Vergleich der Abbildungen (6-2) und (6-3) zeigt die extrem starke Zunahme der adsorbierten Menge bei Annäherung an den kritischen Punkt.

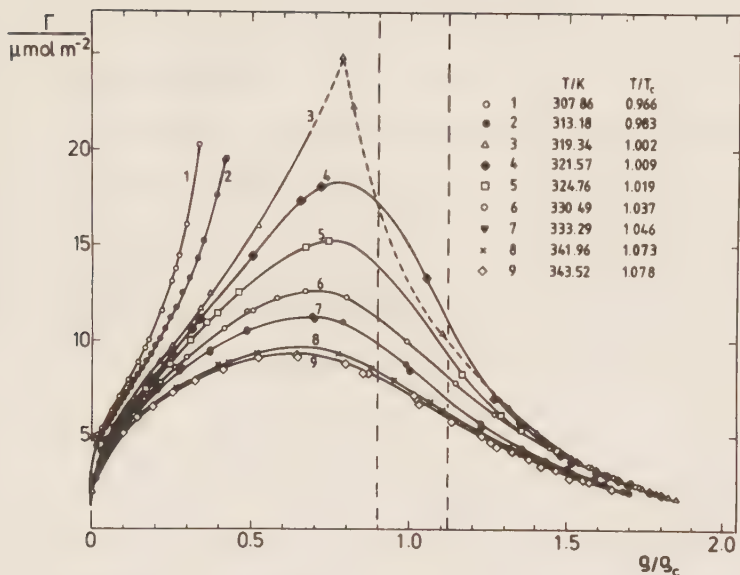


Abb. (6-3): Grenzflächenüberschuß-Isothermen von Schwefelhexafluorid an Graphon aufgetragen gegen die reduzierte Dichte g/g_c nach Lewandowski⁹ (gravimetrische Meßmethode)

Als Bezugspunkt können dabei die in beiden Abbildungen jeweils mit (4) bezeichneten Isothermen benutzt werden, da die Temperaturen dieser beiden Isothermen ungefähr gleich sind. Die Isotherme (4) in Abbildung (6-3) mit $T = 321,57$ K begrenzt den Meßbereich der gravimetrischen Methode. Abbildung (6-1) läßt jedoch erkennen, daß sich der Einfluß des kritischen

Gebietes erst im Temperaturbereich $T_c < T < 320 \text{ K}$ (T in K; bzw. $1 < T/T_c < 1,005$) stark bemerkbar macht.

In diesem engen Temperaturbereich steigt die Grenzflächenkonzentration Γ auf ca. $100 \mu\text{mol m}^{-2}$ an. Das entspricht etwa der 5-fachen maximalen adsorbierten Menge, die mit Hilfe der gravimetrischen Messungen erhalten wurden.

Durch den Vergleich der beiden Abbildungen wird auch die Verschiebung des Adsorptionsmaximums zur kritischen Dichte bei Annäherung an die kritische Temperatur deutlich.

6.2 Qualitative Analyse der Meßergebnisse

Die starke Zunahme der adsorbierten Menge bei Annäherung an den kritischen Punkt steht in engem Zusammenhang mit dem (p, ρ, T) -Verhalten der fluiden Bulk-Phase im kritischen Zustandsgebiet.

In diesem Abschnitt soll zunächst der qualitative Verlauf der Adsorptionsisothermen diskutiert werden.

Im Abschnitt 6.3 folgt eine quantitative Behandlung im Rahmen der modernen Theorien kritischer Erscheinungen.

In qualitativer Weise läßt sich das Adsorptionsverhalten im kritischen Gebiet auf der Grundlage eines quasi-thermodynamischen Modells veranschaulichen.

Dabei wird vorausgesetzt, daß der thermodynamische Zustand

des Fluids in einem kleinen Volumenelement nahe der Festkörperoberfläche derselbe ist, wie jener des Bulk-Fluids bei gleicher Dichte und Temperatur.

Volumenelemente in verschiedenem Abstand von der Oberfläche des Festkörpers entsprechen dann verschiedenen Zuständen des Fluids entlang einer (p, g) -Isotherme.

Ausgehend vom Zusammenhang zwischen dem Dichteprofil $g(z)$ und der Grenzflächenkonzentration Γ

$$\Gamma = \int_{z_0}^{\infty} [\tilde{g}(z) - \tilde{g}] dz \quad (1-2)$$

ergibt sich folgender Ausdruck für die Druckabhängigkeit von Γ entlang einer Isothermen:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p} \right)_T = \int_{z_0}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial \tilde{g}(z)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial p} \right)_T \right] dz \quad (6-1)$$

Unter der Voraussetzung, daß sich die Änderung der lokalen Dichte $g(z)$ und der Bulk-Dichte g mit dem Druck durch dieselbe Funktion beschreiben lassen

$$\left(\frac{\partial g(z)}{\partial p} \right)_{T,z} = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T,g=g(z)} \quad (6-2)$$

besteht somit ein direkter Zusammenhang zwischen der Ableitung der Grenzflächenkonzentration nach dem Druck $(\partial \Gamma / \partial p)_T$ und der isothermen Kompressibilität der Bulk-Phase:

$$\kappa_T = \kappa_T^* / p_c = (1/g)(\partial g / \partial p)_T \quad (6-3)$$

Nimmt man an, daß der Druck p eine monotone Funktion der Dichte g ist, lassen sich die folgenden Überlegungen auch auf die Ableitung $(\partial \Gamma / \partial g)_T$ übertragen.

Im Rahmen des quasi-thermodynamischen Konzeptes entsprechen die beiden Terme im Integranden von Gleichung (6-1) der Größe $(\partial g / \partial p)_T$ des Bulk-Fluids bei der Dichte $g = g(z)$ bzw. der Bulk-Dichte g .

Die Abbildung (6-4) zeigt die Zunahme von κ_T^* für $g < g_c$ bzw. die Abnahme von κ_T^* für $g > g_c$ über mehrere Größenordnungen bei Annäherung an den kritischen Punkt $T \rightarrow T_c$. Die Darstellung ist einer Veröffentlichung von Levelt-Sengers¹⁹ entnommen und ergibt sich aus experimentellen Werten für CO_2 .

Die Temperaturen der verschiedenen Isothermen sind in der reduzierten Größe $(T - T_c) / T_c$ angegeben.

Das qualitative Verhalten der isothermen Kompressibilität von CO_2 läßt sich ohne weiteres auf SF_6 übertragen.

Eine Besonderheit im Verhalten von κ_T als Funktion von g liegt darin, daß das Maximum der Funktion $\kappa_T = f(g)$ bei allen Isothermen ungefähr bei $g/g_c = 1$ liegt¹⁹.

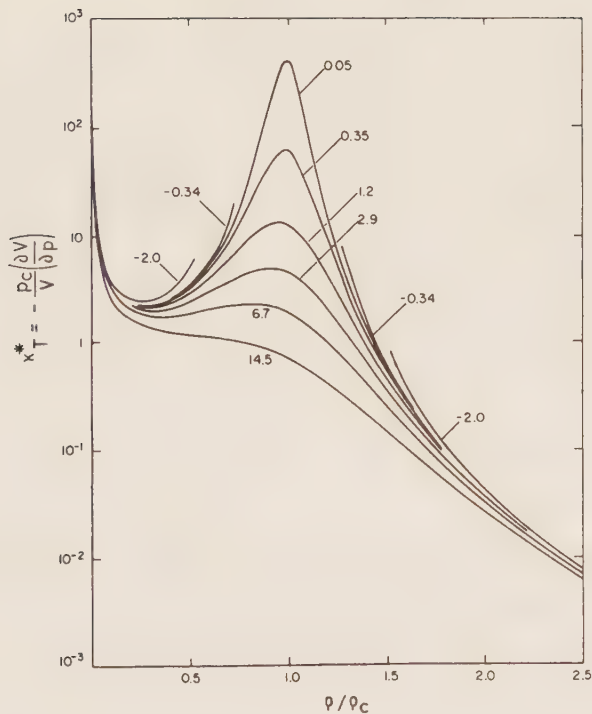


Abb. (6-4): Verhalten der isothermen Kompressibilität κ_T^* bei Annäherung an den kritischen Punkt nach Levelt-Sengers ¹⁹

Auf Grund des in Abbildung (6-2) dargestellten Dichteverhaltens von ρ sollte der Wert der Ableitung $(\partial \rho / \partial p)_T$ bei Annäherung an den kritischen Punkt von kleinen Drücken ($p < p_c$) bzw. kleinen Dichten ($\rho < \rho_c$) positiv sein, bei Annäherung von

hohen Drücken ($p > p_c$) bzw. Dichten ($q > q_c$) negativ.

Der Betrag der lokalen Dichte $q(z)$ nahe der Oberfläche ist stets größer als der Betrag der Bulk-Dichte q .

Bei Annäherung von q an q_c ($q \rightarrow q_c$) von kleinen Dichten ($q < q_c$) entlang einer Isothermen ($T > T_c$) ist daher entsprechend der Abbildung (6-4) der Betrag der Ableitung $(\partial q(z)/\partial p)_T$ größer als der Betrag von $(\partial q/\partial p)_T$. Es sollte sich daher nach Gleichung (6-1) ein positiver Wert für $(\partial \Gamma/\partial p)_T$ bzw. $(\partial \Gamma/\partial q)$ ergeben, was durch die Meßergebnisse bestätigt wird.

Nähert man sich der kritischen Dichte von höheren Drücken bzw. Dichten gilt:

$$(\partial q/\partial p)_T > (\partial q(z)/\partial p)_T \quad \text{für } q \rightarrow q_c \text{ bei } q > q_c$$

Damit nehmen die Ableitungen $(\partial \Gamma/\partial p)_T$ bzw. $(\partial \Gamma/\partial q)_T$ negative Werte an.

Diese Überlegungen zeigen, daß die Ableitungen $(\partial \Gamma/\partial p)_T$ und $(\partial \Gamma/\partial q)_T$ durch ein Maximum laufen müssen, da für Temperaturen $T > T_c$ der Wert von κ_T endlich bleibt. Eine Aussage über die Lage bzw. über die Verschiebung der Adsorptionsmaxima ist bei dieser Betrachtung jedoch schwierig.

Hierfür ist es günstiger, die Ableitung $(\partial q(z)/\partial p)_T$ als Funktion von q für zwei überkritische Isothermen mit den Temperaturen T_1 und T_2 mit $(T_1 - T_c) > (T_2 - T_c)$ in der Nähe der kritischen Dichte zu betrachten (Abb. (6-5)). Der Verlauf entspricht qualitativ dem Verhalten der Funktion $\kappa_T = f(q)$.

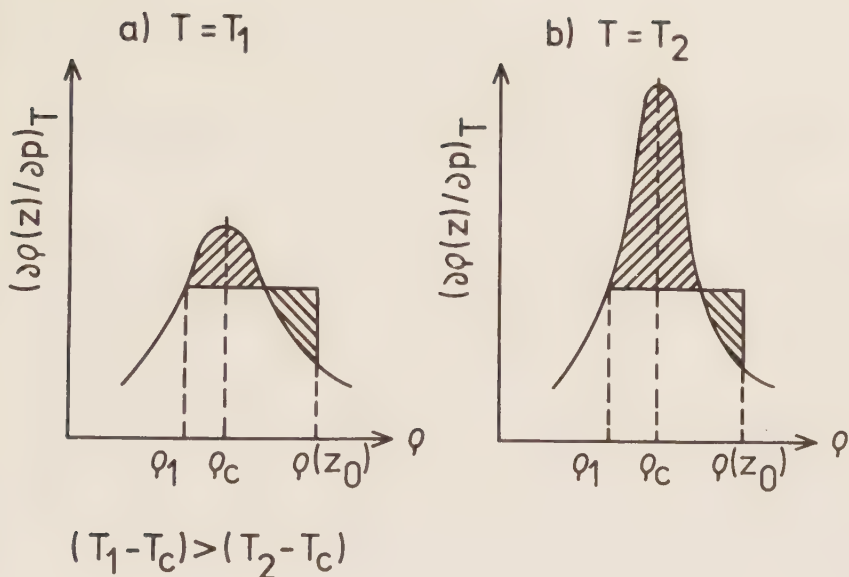


Abb.(6-5): Qualitativer Verlauf von $(\partial \rho(z)/\partial p)_T$ als Funktion der Dichte ρ bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 - T_c > T_2 - T_c$)

Da die Temperatur T_2 näher an der kritischen Temperatur T_c liegt, ist das Maximum der T_2 -Isotherme wesentlich ausgeprägter als das Maximum der T_1 -Isotherme. Das Maximum selbst liegt für die verschiedenen Isothermen ungefähr bei derselben Bulk-Dichte $\rho \approx \rho_c$.

Unter der Voraussetzung, daß die lokale Dichte $\rho(z)$ eine monotone Funktion des Abstandes z ist, läßt sich Gleichung (6-1)

in der Form

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p} \right)_T = \int_{g(z_0)}^{g(z=\infty)} \left[\left(\frac{\partial g(z)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial z}{\partial g} \right) dg \quad (6-4)$$

schreiben.

Das Integral der Gleichung (6-4) entspricht der Summe der schraffierten Flächen der Abbildung (6-5; a) bzw. (6-5; b). Dabei muß die Fläche unterhalb der durchgezogenen Kurve positiv, die Fläche oberhalb der Kurve negativ gezählt werden. Für kleine Bulk-Dichten $g < g_c$ ist die Flächensumme stets positiv und somit auch die Ableitung $(\partial \Gamma / \partial p)_T$. Erhöht man die Bulk-Dichte $g \rightarrow g_c$ nimmt der Betrag der Flächensumme ab.

Das Maximum von Γ liegt bei der Dichte, für die die Flächenbeträge gleich groß sind (g_1 in Abb. (6-5; a)). Da die lokale Dichte $g(z)$ stets größer ist als die Bulk-Dichte g und das Maximum der Funktion $(\partial g(z) / \partial p)_T = f(g)$ ungefähr bei g_c liegt, muß das Maximum bei einer Dichte $g_{\max}$ liegen, die kleiner als g_c ist ($g_{\max} < g_c$).

Ein Vergleich der Abbildungen (6-5; a) und (6-5; b) zeigt weiterhin, daß der Flächenanteil unter der durchgezogenen Kurve bei gleicher Bulk-Dichte g_1 für die Temperatur T_2 deutlich größer ist als bei der Temperatur T_1 , während der Betrag der Fläche oberhalb der Kurve ungefähr gleich bleibt.

Da mit Annäherung an den kritischen Punkt die Werte der Ableitung $(\partial g(z) / \partial p)_T$ divergieren, folgt aus der obigen Überlegung, daß sich für $T \rightarrow T_c$ das Maximum von $\Gamma = f(g)$ zur kritischen

Dichte hin verschoben wird.

G.3 Grundlagen zur quantitativen Analyse der Meßergebnisse

In Kapitel 6.2 wurde eine qualitative Analyse des Adsorptionsverhaltens von Gasen im kritischen Bereich gegeben. Dabei wurden die Adsorptionseigenschaften mit den thermodynamischen Eigenschaften der Bulk-Phase in Verbindung gebracht. Zur quantitativen Beschreibung der Divergenz der adsorbierten Menge soll eine neuere Theorie von Widom et al.²⁶ benutzt werden, die in Verbindung mit der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung und den Scaling Laws ein Potenzgesetz für die Divergenz der adsorbierten Menge bei Annäherung an den kritischen Punkt liefert. Das Ziel der folgenden Betrachtungen ist die Herleitung der Gleichung (6-43) am Ende dieses Abschnittes. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen dem Grenzflächenüberschuß und den kritischen Exponenten ν und β , die die Divergenz der Korrelationslänge ξ bzw. das Verhalten der Koexistenzkurve beschreiben, hergestellt. Eine Theorie, die Widom et al.²⁶ für ein fluides Mehrkomponentensystem aufstellten, wird in dieser Arbeit jedoch auf Grund der Überlegungen von Kapitel 2.1 auf die Fluidadsorption an einer chemisch inerten Oberfläche angewandt. Ein Bezug zwischen der Gasadsorption an Festkörperoberflächen und analogen Phänomenen bei fluiden Mehrkomponentensystemen, speziell zu der präferentiellen Adsorption einer Komponente eines binären flüssigen Systems mit einer oberen kritischen

Entmischungstemperatur T_c , wird durch folgende Betrachtung hergestellt:

Flüssig/Gas-Systeme mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur bestehen bei $T < T_c$ aus einer Dampfphase g und zwei flüssigen Phasen l_1 und l_2 , bei $T > T_c$ hingegen aus der Dampfphase g und nur einer flüssigen Phase $l_{1,2}$. Bei hinreichend niedriger Dampfdichte kann die Dampfphase g als inerte Phase (analog dem Festkörper) aufgefaßt werden, während die beiden flüssigen Phasen l_1 und l_2 (bei $T < T_c$) mit verschiedener Zusammensetzung der flüssigen Phase und Gasphase des reinen fluiden Adsorptivs entsprechen. Als Konzentrationsvariable übernimmt bei binären flüssigen Systemen der Molenbruch x die Rolle der Dichte ρ des reinen fluiden Stoffes. Als Grundlage dieser Betrachtung dient die van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie, die im folgenden beschrieben wird.

6.3.1 Die van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie für Grenzflächen

Ausgangspunkt für die quantitative Beschreibung von Grenzflächen zwischen fluiden Phasen bildet oft die van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie von Grenzflächen, die eine Beziehung zur Beschreibung des Dichte- bzw. Konzentrationsprofils einer Grenzschicht sowie die damit verbundene Grenzflächen-spannung liefert ^{58,59}.

Diese Theorie soll am Beispiel eines reinen fluiden Stoffes erläutert werden, wo eine flüssige mit einer gasförmigen Phase im Gleichgewicht steht. Sie kann jedoch durch eine entsprechende Modifizierung auf andere Systeme, wie z.B. Gleichgewichte zwischen flüssigen Phasen in binären Systemen angewandt werden ^{60,61}.

Abbildung (6-6) zeigt schematisch den Verlauf des Dichteprofiles $\varrho(z)$ entlang der Normalen z zur Flüssig/Gas-Grenzfläche.

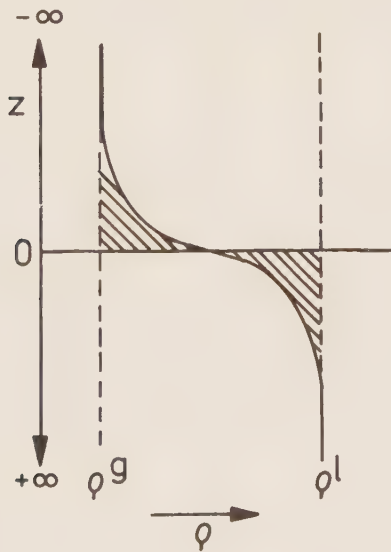


Abb.(6-6): Dichteprofil der Grenzschicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Gleichgewichtsphase eines reinen Fluids

Der Ursprung $z = 0$ ist in Abbildung (6-6) so gewählt, daß entsprechend der Definitionsgleichung für die Grenzflächenkonzentration

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{z=0} [\tilde{g}(z) - \tilde{g}^g] dz + \int_{z=0}^{+\infty} [\tilde{g}(z) - \tilde{g}^l] dz \quad (6-5)$$

$\Gamma = 0$ ist.

Für den Grenzflächenüberschuß der Helmholtz-Energie ergibt sich mit dieser Festlegung ⁶²:

$$A^{\sigma} = A - V^l \psi^l - V^g \psi^g \quad (6-6)$$

$$= A_s \left[\int_{-\infty}^{z=0} \left(\frac{A(z)}{V(z)} - \psi^g \right) dz + \int_{z=0}^{+\infty} \left(\frac{A(z)}{V(z)} - \psi^l \right) dz \right] \quad (6-7)$$

ψ^l und ψ^g sind die Helmholtz-Energiedichten der flüssigen bzw. gasförmigen Phasen, V^l und V^g sind die Volumina der beiden Phasen, V und A sind das gesamte Volumen bzw. die gesamte Helmholtz-Energie des Systems, A_s ist die Oberfläche der Grenzschicht.

Mit $\psi(z)$ soll die lokale Helmholtz-Energiedichte entlang der Koordinate z definiert werden:

$$\psi(z) \equiv \frac{A(z)}{V(z)} \quad (6-8)$$

wobei $A(z)$ die Helmholtz-Energie eines (differentiellen) Volumens $V(z)$ am Ort z ist.

Durch Einsetzen von Gleichung (6-8) in Gleichung (6-7) erhält man:

$$\frac{A^\sigma}{A_s} = \int_{-\infty}^{z=0} [\psi(z) - \psi^g] dz + \int_{z=0}^{+\infty} [\psi(z) - \psi^l] dz \quad (6-9)$$

Durch diese Festlegung der Gibbs'schen Trennfläche bei $z = 0$ ($r = 0$) gilt bei Reinstoffsystemen für die Grenzflächenspannung:

$$\sigma = \frac{A^\sigma}{A_s} = \int_{-\infty}^{+\infty} [\psi(z) - \psi^{l,g}] dz \quad (r = 0) \quad (6-10)$$

$$\psi^{l,g} = \psi^l \quad \text{für } z > 0; \quad \psi^{l,g} = \psi^g \quad \text{für } z < 0$$

Theoretisch sind unendlich viele Dichteprofile $g(z)$ für die Grenzschicht denkbar.

Das Gleichgewichts-Dichteprofil der Grenzschicht entspricht demjenigen, das zu einem Minimum der Helmholtz-Energie führt.

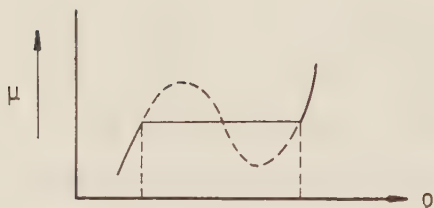
Im Rahmen der van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie wird nun eine Beziehung für $\psi(z)$ gesucht, die dieser Forderung entspricht.

Während die Helmholtz-Energiedichte $\psi^{l,g}$ im Einphasengebiet eine wohldefinierte thermodynamische Funktion ist, stellt die Existenz der Funktion $\psi(z)$ eines der Postulate dieser Theorie

Abb. (6-7): Van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie

a): Darstellung des chem.

Potentials als Funktion der Dichte

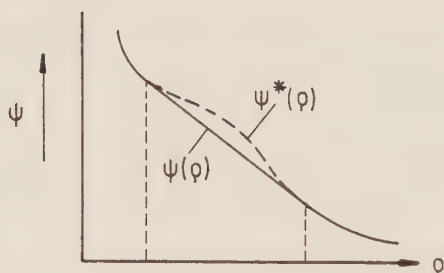


b): Darstellung der Helmholtz-Energiedichte als Funktion der Dichte

$\psi = \psi(\rho)$ (Doppeltangente)

$\psi = \psi^*(\rho)$ (analytische Fortsetzung nach van der Waals)

$\psi(\rho) = \psi^*(\rho)$ (für $\rho > \rho^l$ und $\rho < \rho^g$)

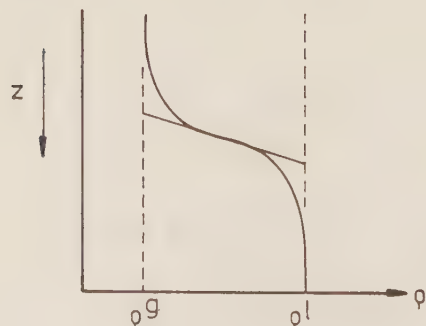


c): Darstellung des Überschusses der Helmholtz-Energiedichte als Funktion der Dichte

$-\omega(\rho) = \psi^*(\rho) - \psi(\rho)$



d): Darstellung der lokalen Dichte $g(z)$ der Grenzschicht



dar.

Zur Verdeutlichung der Problematik soll die Abbildung (6-7) dienen.

In Abbildung (6-7; a) ist der Verlauf des chemischen Potentials $\mu(\rho)$ in Abhängigkeit von der Dichte ρ für eine Temperatur $T < T_c$ aufgetragen.

Abbildung (6-7; b) stellt die Helmholtz-Energiedichte als Funktion der Dichte dar; $\psi = f(\rho)$. Der Verlauf von $\psi(\rho)$ im Zweiphasengebiet ($\rho^0 < \rho < \rho^1$) entspricht dem der Doppeltennente.

Mit $\psi^*(\rho)$ soll die analytische Fortsetzung von $\psi(\rho)$ im zweiphasengebiet bezeichnet werden, wie sie sich aus der klassischen van der Waals-Theorie ergibt (entsprechend der analytischen Fortsetzung von $\mu(\rho)$ im Zweiphasengebiet; gestrichelte Kurve in Abb. (6-7; a)).

Die Helmholtz-Energiedichtefunktionen $\psi = f(\rho)$ und $\psi^* = f(\rho)$ stimmen in den Bereichen für $\rho < \rho^0$ und $\rho > \rho^1$ überein, unterscheiden sich jedoch im Bereich $\rho^0 < \rho < \rho^1$ (ρ^0, ρ^1 sind die Bulk-Dichten der koexistierenden flüssigen und gasförmigen Phase).

Die Helmholtz-Energiedichte ist mit dem chemischen Potential und der isothermen Kompressibilität über folgende Beziehungen verknüpft:

$$\mu(\rho) = \frac{\partial \psi(\rho)}{\partial \rho} \quad ; \quad \frac{1}{\rho^2 \kappa_T(\rho)} = \frac{\partial^2 \psi(\rho)}{\partial \rho^2} \quad (6-11)$$

Das chemische Potential $\mu(q)$ entspricht somit in Abbildung (6-7; b) der Steigung des Kurvenverlaufes von $\psi(q)$.

Die Doppeltangente in Abbildung (6-7; b) erfüllt die Forderung nach einem gleichen chemischen Potential der koexistierenden Phasen ($\mu^g = \mu^l$).

Der Verlauf des chemischen Potentials ist über den gesamten Bereich kontinuierlich und im Zweiphasengebiet dichteunabhängig, während der Verlauf der isothermen Kompressibilität $\kappa_T(q)$ für $q = q^l$ bzw. $q = q^g$ eine Sprungstelle hat (diese Betrachtung bezieht sich auf den Fall, daß der Verlauf der Helmholtz-Energiedichte in Abhängigkeit von q durch $\psi(q)$ wiedergegeben wird).

Die zusätzliche Annahme der erweiterten van der Waals Theorie besteht nun in der Modellvorstellung, daß die lokale Helmholtz-Energiedichte $\psi(z)$ entlang der Koordinate z sowohl von der lokalen Dichte $q(z)$ am Ort z , als auch vom Dichtegradienten $q'(z) = \partial q / \partial z$ abhängt; und zwar wird folgender Ansatz gemacht:

$$\psi(z) = \psi^* [q(z)] + \frac{1}{2} m [q'(z)]^2 \quad (6-12)$$

m ist eine von z unabhängige, positive Konstante, die jedoch eine Funktion der Temperatur sein kann.

Durch Einsetzen der Beziehung (6-12) in Gleichung (6-10)

erhält man:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\psi^* [g(z)] - \psi^1, g + \frac{1}{2} m [g'(z)]^2 \right] dz \quad (6-13)$$

Setzt man nun voraus, daß es zwischen den Funktionen

$$\psi^* [g(z)] = \psi^1, g \quad \text{und} \quad \psi^*(g) = \psi(g) \quad (6-14)$$

eine Entsprechung in dem Sinne gibt, daß die jeweiligen Integrale von $(-\infty \leq z \leq +\infty)$ gleich sind, folgt aus Gleichung (6-13) als allgemeine Beziehung zur Berechnung der Grenzflächenspannung.^{13,61}

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-W(g) + \frac{1}{2} m [g'(z)]^2 \right] dz \quad (6-15)$$

mit

$$-W(g) = \psi^*(g) - \psi(g) \quad (6-16)$$

Die Funktion $-W = f(g)$ ist in Abbildung (6-7; c) wiedergegeben, wobei $W(g)$ dem Abstand der Doppeltangente zu der mit $\psi^*(g)$ bezeichneten Kurve entspricht.

Die allgemeine Beziehung (6-15) zur Beschreibung von σ ist durch die formale Analogie in (6-14) unabhängig von der Wahl der Gibbs'schen Trennfläche geworden.

Nach Cahn und Hilliard⁵⁹ muß nun das Gleichgewichtsprofil $g(z)$

demjenigen entsprechen, das ein Minimum für die Grenzflächen-
spannung σ entsprechend der Beziehung (6-15) liefert.

Das Problem der Minimierung von Gleichung (6-15) mit Hilfe
der Variationsrechnung (Euler'sche Gleichung) führt zu der
Differentialgleichung ⁶³

$$m(\partial^2 g / \partial z^2) = - dW(g) / dg \quad (6-17)$$

deren Lösung unter Beachtung der Randbedingungen

$$\begin{aligned} z \rightarrow -\infty & \quad \text{für } g(z) \rightarrow g^g \\ z \rightarrow +\infty & \quad \text{für } g(z) \rightarrow g^l \end{aligned}$$

das gesuchte Dichteprofil liefert:

$$W(g) + \frac{1}{2} m [g'(z)]^2 = \text{konst.} = 0 \quad (6-18)$$

Die Konstante muß null sein, da beide Terme in Gleichung
(6-18) für sich gegen null gehen (vgl. Abb.(6-7; c)).

Aus (6-17) bzw. (6-18) folgt mit Gleichung (6-15):

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} m [g'(z)]^2 dz \quad (6-19)$$

$$\sigma = - 2 \int_{g^l}^{g^g} [- 2m(g)W(g)]^{1/2} dg \quad (6-20)$$

Klassische und moderne Theorien zur Beschreibung der Grenzflächenspannung nach Gleichung (6-19) und (6-20) und des Dichteprofiles $\varrho(z)$ der Grenzschicht nach der integrierten Form der Beziehung (6-18) unterscheiden sich in ihren Ansätzen für die Größe $W(\varrho)$.

6.3.2 Anwendung der van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie auf klassische Zustandsgleichungen

Für den speziellen Fall einer klassischen Zustandsgleichung wird $W(\varrho)$ formal durch ein Polynom 4. Grades beschrieben (vgl. Abb. (2-4; c) ^{13, 18-20}).

$$W(\varrho) = \frac{1}{4} C_1 (\varrho^1 - \varrho)^2 (\varrho - \varrho^g)^2 \quad (6-21)$$

Diese Beziehung läßt sich aus einer Taylor-Reihenentwicklung des chemischen Potentials μ nach der Dichte $(\varrho - \varrho_c)$ und der Temperatur $(T - T_c)$ in der Nähe des kritischen Punktes herleiten. Hierbei ist C_1 eine Konstante, die sich auf Grund der Reihenentwicklung ergibt.

Eine indirekte Beziehung für das Dichteprofil $\varrho(z)$ in Abhängigkeit vom Ort z erhält man, indem man Gleichung (6-21) in die allgemeine integrierte Form der Beziehung (6-18)

$$z = \pm \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} \int_1^{\varrho^g} [- W(\varrho)]^{-1/2} d\varrho \quad (6-22)$$

einsetzt ¹³:

$$z = \left(\frac{2m}{C_1} \right)^{1/2} \frac{1}{g^1 - g^g} \ln \left(\frac{g - g^g}{g^1 - g} \right) \quad (6-23)$$

Invertiert man diese Beziehung unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen ¹³, kann man zeigen, daß das Dichteprofil der Grenzschicht durch den Ausdruck

$$g(z) - g_c = \frac{1}{2} (g^1 - g^g) \tanh(z/2\xi) \quad (6-24)$$

beschrieben wird mit der formalen Länge ξ :

$$\begin{aligned} \xi &= (2m/C_1)^{1/2} (g^1 - g^g)^{-1} = g_c (m \kappa_T)^{1/2} \\ &= [m/2C_2(T_c - T)]^{1/2} \end{aligned} \quad (6-25)$$

C_2 ist eine weitere Konstante, die sich aus der oben erwähnten Taylor-Reihenentwicklung ergibt.

Aus dem generellen Verlauf der Funktion $\tanh(x)$ läßt sich entnehmen, daß die gesuchte Schichtdicke nur einige Vielfache der Korrelationslänge ξ beträgt. Allerdings divergiert die Länge ξ entsprechend der Tabelle (2-1) mit:

$$\xi \sim (T_c - T)^{-\nu}$$

$\nu = 1/2$ für den klassischen Fall (Gleichung (6-25)).

Die Nützlichkeit der Beziehung (6-21) erkennt man auch daran,

daß sich durch Einsetzen von (6-21) in Beziehung (6-20) ein Ausdruck für die Grenzflächenspannung herleiten läßt ¹³, die analog zur McLeod-Gleichung ist ⁶⁴:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{mC_1}{2} \right)^{1/2} (g^1 - g^g)^3 \quad (6-26)$$

Unter Verwendung der Gleichung (6-25) ergibt sich daraus

$$\sigma = \frac{\sqrt{m}}{3C_1} (2C_2)^{3/2} (T_c - T)^{3/2} \quad (6-27)$$

bzw.

$$\sigma \sim (T_c - T)^\mu \quad (6-28)$$

mit dem kritischen Exponenten $\mu = 3/2$ für den klassischen Fall ¹⁷.

6.3.3 Theorie der "halbkritischen" Grenzfläche

Ein Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Zustände in "halbkritischen" Grenzschichten auf der Grundlage der van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie wird von Widom et al. ^{12,26,65} gegeben.

Um die Allgemeingültigkeit dieser Theorie für verwandte 3-Phasensysteme zu verdeutlichen, sollen die drei fluiden Gleichgewichtsphasen mit α , β und γ bezeichnet werden.

ω^α , ω^β , ω^γ bezeichnen für den speziellen Fall eines binären Flüssigkeitssystems die Konzentrationsvariable in der Gas- bzw. den beiden flüssigen Phasen, während ω_c sich auf die kritische Phase ($T = T_c$) und $\omega^{\beta\gamma}$ auf die nicht-kritische $\beta\gamma$ Phase bezieht ($T > T_c$); (bei einem l_1 - l_2 -g-Gleichgewicht entsprechen ω^α , ω^β , ω^γ z.B. den Molenbrüchen x_1^{l1} , x_1^{l2} , x_1^g usw.).

Im Rahmen seiner klassischen Behandlung von "halbkritischen" Grenzflächen folgt Widom¹² nun Griffiths⁶⁶, indem er als einfachstes Modell zur Beschreibung der in Abbildung (6-8) skizzierten thermodynamischen Zustände den Überschuß der Helmholtz-Energiedichte als Polynom 6. Grades in Abhängigkeit des Konzentrationsparameters ω darstellt.

Entlang der kritischen Isochore (entsprechend dem Weg (I) in Abb. (2-2)) ergeben sich unter Verwendung der van der Waals-Cahn-Hilliard Theorie für die Grenzflächenspannungen der "halbkritischen" Grenzfläche $\sigma^{\alpha\beta}$ und $\sigma^{\alpha\gamma}$ (für $T < T_c$) und $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$ (für $T > T_c$) folgende Beziehungen:

$$\sigma^{\alpha,\beta\gamma} = \sigma_c [1 - 8/9(1 - T/T_c) + \dots] \quad (T \geq T_c) \quad (6-29)$$

$$\sigma^{\alpha\beta} \sim \sigma^{\alpha\gamma} = \sigma_c [1 - 8/9(1 - T/T_c) + \dots] \quad (T \leq T_c) \quad (6-30)$$

Widom folgert aus den Beziehungen (6-29) und (6-30), daß die drei nicht-kritischen Grenzflächenspannungen bei einer Auftragung gegen die Temperatur bei $T = T_c$ eine gemeinsame Tangente haben. Diese Vorhersage ist in Abbildung (6-9; a)

dargestellt. Eine allgemeine Aussage über den Verlauf der Grenzflächenspannung ist mit den Gleichungen (6-29) und (6-30) jedoch nicht möglich.

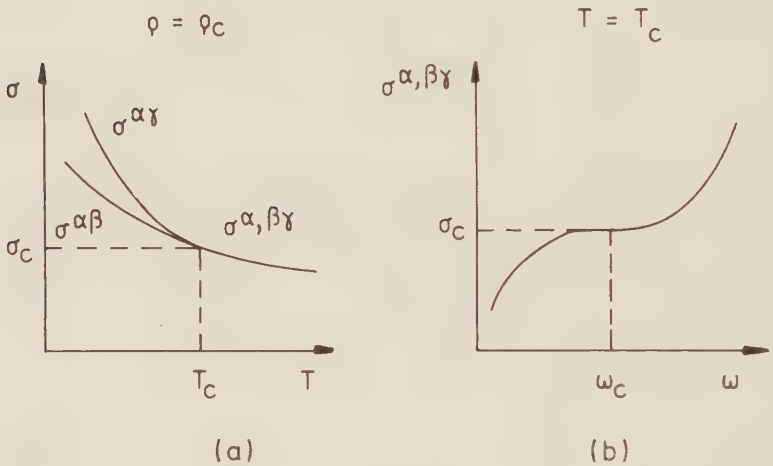


Abb. (6-9): Die Grenzflächenspannungen $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\gamma}$ und $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$
 a) als Funktion der Temperatur entlang der
 kritischen Isochore ($\varrho = \varrho_C$) und
 b) als Funktion der Konzentrationsvariablen ω
 entlang der kritischen Isotherme ($T = T_C$)
 nach Widom et al. ²⁶

In einer Erweiterung dieser Theorie, die auch nicht-klassische Exponenten mit einbezieht, kommen Widom et al.^{26,65} zu der verallgemeinerten Aussage, daß die drei Kurven für $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\gamma}$ und $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$ entlang des Weges (I) ($\omega = \omega_c$) eine gemeinsame Tangente haben, und daß alle drei Kurven von dieser Tangente proportional zu $|T - T_c|^\mu$ abweichen, jedoch mit unterschiedlichen Proportionalitätskonstanten D_0 , D_1 und D_2 :

$$\sigma^{\alpha\beta} - \sigma_c = A(T - T_c) + D_0(T_c - T)^\mu \quad (6-31)$$

$$\sigma^{\alpha\gamma} - \sigma_c = A(T - T_c) + D_1(T_c - T)^\mu \quad (6-32)$$

$$\sigma^{\alpha,\beta\gamma} - \sigma_c = A(T - T_c) + D_2(T_c - T)^\mu \quad (6-33)$$

Der kritische Exponent μ beschreibt das Verhalten der mit der kritischen Grenzfläche zwischen den Phasen β und γ verbundenen Grenzflächenspannung $\sigma^{\beta\gamma}$ ($T < T_c$) bei Annäherung an den kritischen Punkt (vgl. Kap. 6.3.2):

$$\sigma^{\beta\gamma} \sim (T_c - T)^\mu \quad (6-28)$$

Die Theorie sagt weiter voraus, daß die Kurve der Grenzflächenspannung $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$ als Funktion der Konzentrationsvariablen ω entlang der kritischen Isotherme ($T = T_c$) (entsprechend dem Weg (II) in Abb.(2-2)) eine horizontale Tangente und einen Wendepunkt hat (Abb.(6-9; b)).

Der Verlauf von $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$ in Abhängigkeit von ω entspricht der asymptotischen Form⁶⁵:

$$\sigma^{\alpha, \beta \gamma} - \sigma_c = \begin{cases} B_0 |\omega - \omega_c|^{\mu/\beta} & (\omega > \omega_c) \\ B_1 |\omega - \omega_c|^{\mu/\beta} & (\omega < \omega_c) \end{cases} \quad (6-34)$$

$$(6-35)$$

B_0, B_1 sind Konstanten. β ist der kritische Exponent der Koexistenzkurve.

μ/β entspricht hierbei dem Exponenten der McLeod-Gleichung (6-26). Für reale Fluide ergibt sich für den Quotienten μ/β ein Wert von 3,9, für den klassischen Fall ein Wert von 3 (vgl. Tab.(2-2)).

Die Theorie von Widom et al. steht somit in Übereinstimmung mit der Regel von Antonow ⁶⁷:

$$\sigma^{\beta \gamma} = \sigma^{\alpha \gamma} - \sigma^{\alpha \beta} \quad (6-36)$$

Entsprechend dieser Regel lag schon früher die Vermutung nahe, daß die Singularität von $\sigma^{\beta \gamma}$ in Gleichung (6-28) auch die nicht-kritischen Grenzflächen wesentlich beeinflusst ³²; d.h die Differenz der Grenzflächenspannungen $\sigma^{\alpha \gamma} - \sigma^{\alpha \beta}$ wird durch die kritische Grenzflächenspannung $\sigma^{\beta \gamma}$ bestimmt.



Abb. (6-10): Regel von Antonow: $\sigma^{\beta \gamma} = \sigma^{\alpha \gamma} - \sigma^{\alpha \beta}$

6.3.4 Bezug zu experimentellen Parametern

Ein Bezug zwischen den experimentellen Größen ^{15,16,68} und den theoretisch abgeleiteten Beziehungen (6-34) und (6-35) läßt sich mit Hilfe der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \sigma^{f,s}}{\partial \mu} \right)_T = - \left(\frac{\partial \sigma^{f,s}}{\partial g} \right)_T \left(\frac{\partial g}{\partial \mu} \right)_T \quad (6-37)$$

herstellen. Bei der folgenden Betrachtung wird vorausgesetzt, daß sich entsprechend den Überlegungen von Kapitel 2.1 und 6.3 die Ergebnisse der Theorie von Widom et al. auf ein System, bei dem ein Fluid im Gleichgewicht mit einem Festkörper steht, übertragen lassen. Die Konzentrationsvariable w entspricht für diesen Fall der Dichte g , $\sigma^{\alpha,\beta\gamma}$ ist dann gegeben durch $\sigma^{f,s}$.

Entlang der kritischen Isotherme ($T = T_c$) ergibt sich entsprechend den Beziehungen (6-34) und (6-35) die Ableitung $(\sigma^{f,s}/\partial g)$ der "halbkritischen" Grenzfläche zu:

$$\left(\frac{\partial \sigma^{f,s}}{\partial g} \right)_T \sim |g - g_c|^{\mu/\beta - 1} \quad (6-38)$$

Die Variation des chem. Potentials mit der Dichte entlang der kritischen Isotherme (vgl. Tab.(2-1)) liefert in Verbindung mit den Scaling Laws (vgl. Tab.(2-2)) weiterhin die benötigte

Beziehung:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \mu} \right)_T \sim |g - g_c|^{-\gamma/\beta} \quad (6-39)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6-38) und (6-39) in (6-37) unter Berücksichtigung von

$$\mu + \nu = \gamma + 2\beta \quad (6-40)$$

(vgl. Tab.(2-2)) läßt sich somit die Divergenz der Grenzflächenkonzentration Γ entlang der kritischen Isotherme durch die Proportionalität

$$\Gamma \sim |g - g_c|^{-\nu/\beta + 1} \quad (T = T_c) \quad (6-41)$$

beschreiben¹³.

Das Verhalten der Grenzflächenkonzentration Γ entlang der kritischen Isochore erhält man unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung des kritischen Exponenten

$$|g - g_c| = B(T_c - T)^\beta \quad (6-42)$$

(vgl. Tab.(2-1)) zu¹³:

$$\Gamma \sim (T - T_c)^{-\nu + \beta} \quad (g = g_c) \quad (6-43)$$

6.4 Temperaturverhalten der Grenzflächenkonzentration

Die Temperaturabhängigkeit von Γ entlang der kritischen Isochore, entsprechend dem Weg (I) in Abbildung (2-2), ist in Abbildung (6-11) dargestellt.

Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit der durchgeführten Messungen läßt sich das Verhalten von Γ im Temperaturbereich $0,2 < (T - T_c)/K < 10$ analog zu anderen im kritischen Gebiet divergierenden Größen (vgl. Tab.(2-1)) durch einen Potenzansatz beschreiben (vgl. Abb.(6-11)):

$$\Gamma \sim (T - T_c)^{-\tau} \quad (g = g_c) \quad (1-6)$$

Aus der Auftragung von $\ln \Gamma$ gegen $\ln(\Delta T)$ ergibt sich der kritische Exponent τ zu $0,45 \pm 0,03$.

Zur Berechnung von Γ aus

$$\Gamma = \Gamma_R + \Delta \Gamma \quad (3-3)$$

(vgl. 3.3) wurde als Referenzwert der Mittelwert $\Gamma_R = \overline{\Gamma_R}$ benutzt, der sich aus den fünf unabhängigen gravimetrischen Messungen entlang der Referenzisotherme mit der Temperatur T_R für die kritische Dichte g_c ergibt (vgl. 5.6.1).

Für die Anpassung der Ausgleichsgeraden an die Meßpunkte wurden die vier Meßpunkte mit den höchsten Werten für Γ und somit den kleinsten Werten von $T - T_c$ (vgl. Tab. 3 im

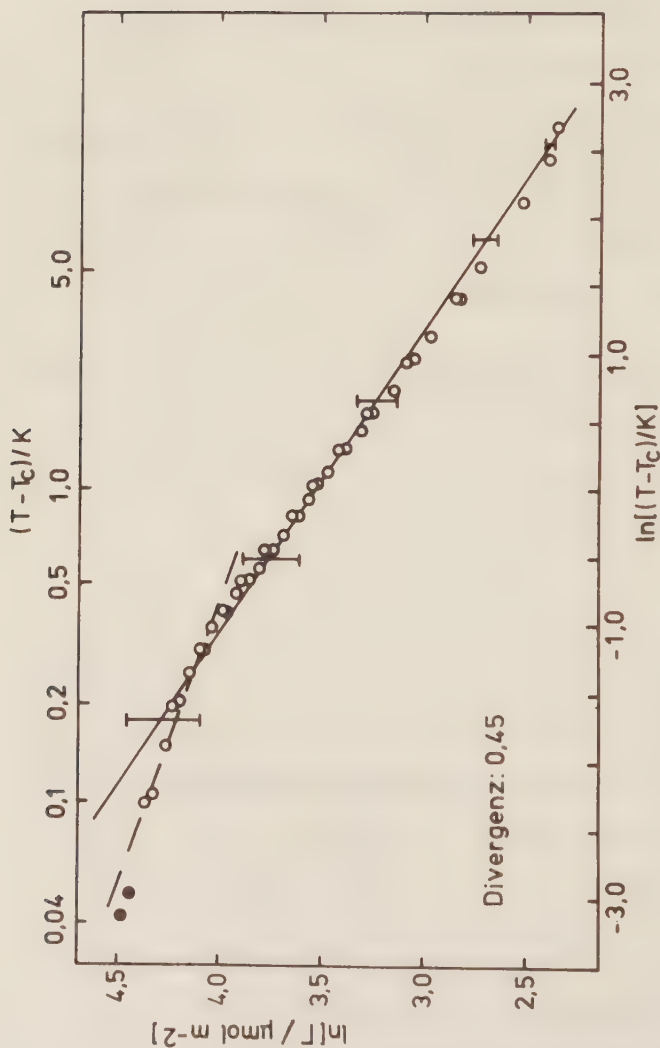


Abb. (6-11): Divergenz von ξ bei Annäherung an den kritischen Punkt bei $g = g_c$; $\tau = 0,45 \pm 0,03$. Die Meßwerte (●) wurden bei der Auswertung nicht mit berücksichtigt

Anhang) nicht berücksichtigt.

Von diesen vier Punkten sind die beiden höchsten Werte in der Abbildung (6-6) nicht eingezeichnet. Die beiden anderen Meßwerte sind durch volle Kreise gekennzeichnet.

Zur Festlegung der Fehlergrenzen von τ wurde der Einfluß der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Temperatur (vgl. 5.8) und des Referenzwertes der Grenzflächenkonzentration Γ_R (vgl. 5.6.1) auf die Berechnung des Wertes von τ untersucht.

a) Unsicherheit der Größe ΔT :

Entsprechend einer Unsicherheit von $\pm 0,04$ K bei der experimentellen Festlegung des Absolutwertes der kritischen Temperatur ($T_C = (318,70 \pm 0,04)$ K) wurde eine Auftragung von $\ln(\Gamma)$ gegen $\ln(\Delta T)$ mit $\Delta T = T - T_*$ durchgeführt, wobei $(T_C - T_*)/K$ einen Wert von $\pm 0,04$ hat.

Zur Bestimmung von Γ wurde der Mittelwert $\bar{\Gamma}_R$ der gravimetrischen Ergebnisse beibehalten. Die Werte für τ , die sich aus der Ausgleichsgeraden ergeben, und die zugehörigen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle (6-1) aufgeführt.

Für die Auswertung der Meßergebnisse wäre es vorteilhaft, wenn die maximale Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung der kritischen Temperatur nur $\pm 0,01$ K betragen würde. Mit dem Bau einer verbesserten optischen Zelle wurde bereits begonnen.

Tab.(6-1): Einfluß der Unsicherheit in T

	$(T_c - T_*)/K$		
	+ 0,04	0	- 0,04
τ	0,470	0,446	0,416
Korr.-Koeff.	0,995	0,992	0,985

b) Unsicherheit der Größe Γ :

Der Absolutwert der kritischen Temperatur wurde konstant gehalten und der Absolutwert von Γ unter Benutzung des minimalen bzw. maximalen Wertes für Γ_R berechnet. Die Temperaturdifferenz ΔT ergibt sich aus $\Delta T = T - T_c$.

Die Ergebnisse sind in Tabelle (6-2) aufgeführt.

Tab.(6-2): Einfluß der Unsicherheit in Γ ($\bar{\Gamma}_R = 9,817 \mu\text{mol m}^{-2}$)

	$\Gamma_R/\mu\text{mol m}^{-2}$		
	9,394	9,817	10,634
τ	0,454	0,446	0,432
Korr.-Koeff.	0,992	0,992	0,993

Ein Vergleich der Tabellen (6-1) und (6-2) zeigt, daß Unsicherheiten bei der Festlegung der kritischen Temperatur von

$\delta T/T_c \triangleq 0,01$ % eine Unsicherheit in τ von $\delta \tau/\tau \triangleq 7$ % bewirkt, während aus einem bedeutend größeren maximalen Fehler von $\delta \Gamma_R/\Gamma \triangleq 1,3$ % eine vergleichbare Unsicherheit von $\delta \tau/\tau \triangleq 3\%$ resultiert.

Die Fehlerbalken in Abbildung (6-11) markieren den Verlauf der Ausgleichsgeraden, die sich aus den Tabellen (6-1) und (6-2) unter der Annahme ergibt, daß sich die maximalen Fehler addieren.

Die Meßpunkte für Temperaturen $(T-T_c) < 0,2$ K liegen deutlich unterhalb der Ausgleichsgeraden. Hierauf sind die relativ niedrigen Werte für die Korrelationskoeffizienten der Tabellen (6-1) und (6-2) zurückzuführen.

Die Steigung der gestrichelten Geraden in Abbildung (6-11) entspricht dem theoretisch vorhergesagten Betrag der Steigung von $v - \beta \approx 0,3$, wobei die nicht klassischen Werte von $v = 0,61 \pm 0,03$ und $\beta = 0,35 \pm 0,01$ angenommen werden (vgl. Tab.(1-1)).

Die Meßpunkte im Temperaturbereich $0,1 < (T-T_c)/K < 0,4$ werden durch diese Gerade recht gut beschrieben. Allerdings wäre eine Bestimmung von τ aus diesen Meßwerten mit einer großen Unsicherheit verbunden.

Auch ist zu vermuten, daß die Meßergebnisse im Bereich $(T-T_c) < 0,2$ K durch äußere Einflüsse verfälscht werden, die im wesentlichen von zwei Faktoren herrühren können.

Zum einen ist davon auszugehen, daß sich auf Grund des Schwerfeldes der Erde innerhalb der Meßzelle ein Dichtegradient ausbildet.

Zum anderen kann die Zunahme der Reichweite des Dichteprofiles des adsorbierten Fluids bei Annäherung an den kritischen Punkt durch die Oberfläche benachbarter Teilchen gestört werden, wodurch es zu einer Art Porenauffüllungseffekt kommen kann (vgl. 6.5).

Der Gravitationseinfluß auf die Meßergebnisse wurde bereits in Kapitel 3.1 ausführlich diskutiert. Die Meßergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, daß für das volumetrische Differenzverfahren eine untere Temperaturgrenze T_U der Annäherung an T_c existiert ($(T_U - T_c) < 0,1$ K).

Das entspricht einer von Greer und Moldover vertretenen Auffassung ³¹, daß selbst Experimente, die sich auf optische Techniken stützen und somit nur minimale Zelldimensionen erfordern, im Schwerfeld der Erde nur bis zu reduzierten Temperaturen $(T - T_c)/T_c \geq 10^{-5}$ (bzw. $(T_U - T_c) \geq 0,03$ K) durchgeführt werden können, ohne von Dichtegradienten verfälscht zu werden.

6.5 Dicke der adsorbierten Schicht

Die Dicke der adsorbierten Schicht läßt sich ermitteln, wenn der Verlauf der relativen Dichteänderung des Dichteüberschusses $\Delta \tilde{\rho}(z) = \tilde{\rho}(z) - \tilde{\rho}$ bekannt ist.

Für eine grobe Abschätzung der effektiven Dicke der adsorbierten Schicht soll ein exponentielles Profil von $\tilde{\rho}(z) - \tilde{\rho}$

angenommen werden:

$$\tilde{g}(z) - \tilde{g} = (\tilde{g}_m - \tilde{g}) \exp(-z/l) \quad (6-44)$$

Hierbei ist $\tilde{g}_m - \tilde{g}$ die Teilchenüberschußdichte an der Stelle $z = z_0$ (Gibbs'sche Trennfläche) und l ein Abklingparameter. Dieser Parameter kann ermittelt werden, indem man Gleichung (6-44) in die Definitionsgleichung der Grenzflächenkonzentration (1-2) einsetzt.

Nach Ausführung der Integration erhält man:

$$\Gamma = (\tilde{g}_m - \tilde{g}) \cdot l \quad (6-45)$$

Der Abstand von der Oberfläche, bei dem die lokale Dichte $\tilde{g}(z)$ auf den Wert $\tilde{g}_m/2$ abgefallen ist, ergibt sich zu:

$$z_{1/2} = l \cdot \ln 2 \quad (6-46)$$

In einer alternativen Betrachtungsweise, die häufig für den unterkritischen Bereich angewandt wird, stellt l die Dicke der Schicht mit der einheitlichen Dichte $\tilde{g}_m$ dar⁶.

Zahlenwerte für l lassen sich ermitteln, wenn man für $\tilde{g}_m$ einen geeigneten Wert einsetzt.

Ergebnisse von Adsorptionsmessungen am System Propan/Graphon im unterkritischen Temperaturbereich deuten darauf hin, daß die Packungsdichte in der ersten adsorbierten Schicht nahezu unabhängig von der Dicke der adsorbierten Schicht ist⁶⁹.

Die Dichte dieser Schicht entsprach über einen größeren Temperaturbereich ungefähr der Dichte von flüssigem Propan bei der Temperatur $T/T_c = 0,56$.

Eine numerische Abschätzung der adsorbierten Schichtdicke im superkritischen Bereich läßt sich unter der Annahme durchführen, daß auch in diesem Temperaturbereich die Dichte der ersten adsorbierten Schicht der Flüssigkeitsdichte von SF_6 am Tripelpunkt ($\approx$ Sublimationspunkt) entspricht. Diese Annahme wird durch theoretische Berechnungen des Dichteprofiles von Argon, das auf Graphit adsorbiert ist, unterstützt, die kürzlich von Fischer für drei überkritische Temperaturen durchgeführt wurden ⁷⁰.

Extrapoliert man die dort angegebenen Werte für den Bedeckungsgrad θ der ersten adsorbierten Schicht (Tab. I aus ⁷⁰) auf die kritische Temperatur, so läßt sich aus der Abbildung 6 von Fischer ⁷⁰ entnehmen, daß die Dichte ρ_m ungefähr der Dichte des flüssigen Argon bei seinem normalen Siedepunkt entspricht.

Die Dichte des flüssigen SF_6 am Tripelpunkt wurde über eine von Mears angegebene 5 Parameter Beziehung berechnet ⁵⁵.

Die Gleichung und die Zahlenwerte der Parameter sind im Anhang (Tab. 8) angegeben. Es ergab sich ein Wert von $\rho_m = 1,85 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $\rho/\rho_c = 2,5$.

Abbildung (6-12) zeigt die Ergebnisse der Berechnung von 1 unter Benutzung dieses Wertes. In unmittelbarer Nähe

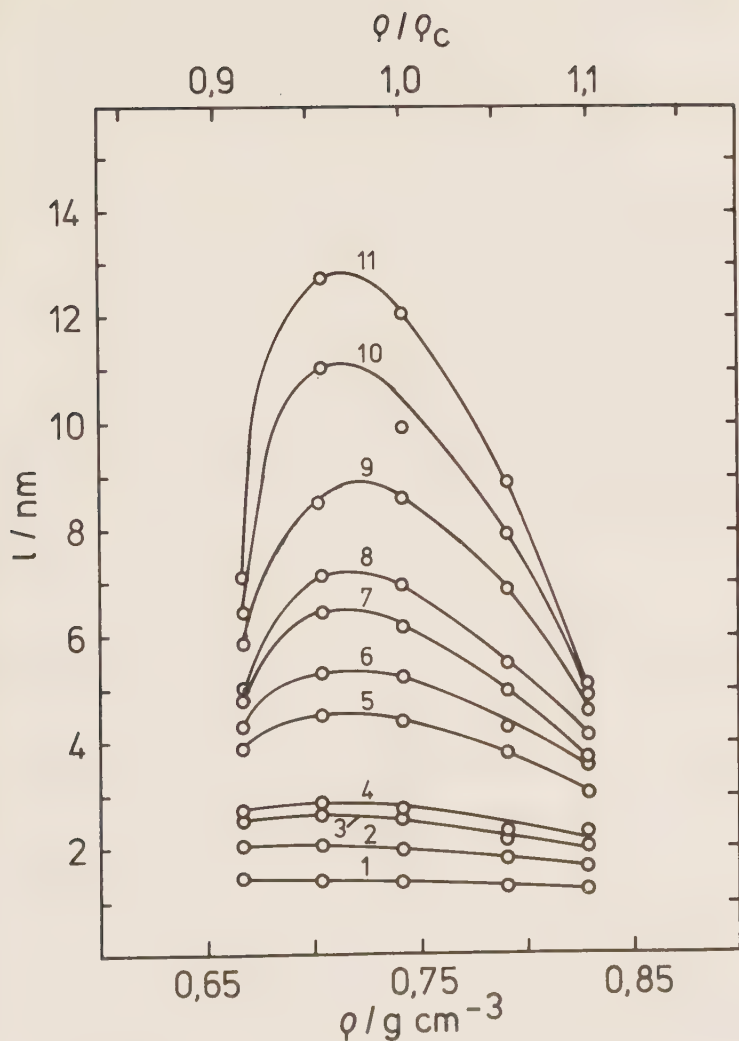


Abb. (6-12): Abklinglänge l des Dichteprofiles nach Gleichung (6-45) aufgetragen gegen die Dichte ρ , bzw. die reduzierte Dichte ρ/ρ_c von SF_6 ; $\rho_m/\rho_c = 2,5$

des kritischen Punktes beträgt die Abklinglänge l ca. 13 nm, was einer Schichtdicke von 26 Moleküllagen entspricht, wenn man für den Parameter σ des Lennard-Jones Potentials einen Wert von ca. 0,52 nm zu Grunde legt ⁷².

Für "halbkritische" Grenzflächen zwischen fluiden Phasen, wie sie in Kapitel 6.3.3 behandelt wurden, ergibt sich auf Grund der dort beschriebenen Theorie, daß das Dichteprofil von der "halbkritischen" Grenzfläche bis in die kritische Phase eine lange Reichweite hat. Dieses Verhalten wurde in Kapitel 6.3.2 mit der Divergenz der Korrelationslänge ξ in Verbindung gebracht.

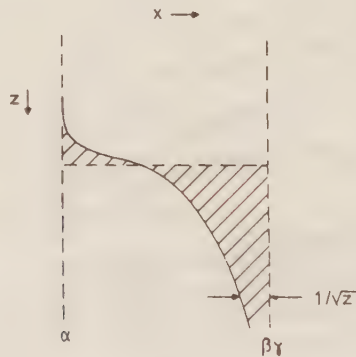


Abb.(6-13): Konzentrationsprofil der Grenzschicht zwischen einer inerten und einer kritischen Phase eines fluiden Mehrkomponentensystems nach Widom und Rowlinson ¹³

Widom und Rowlinson ¹³ geben an, daß sich in binären flüssigen Systemen die lokale Dichte $\rho(z)$ der Dichte der kritischen Phase mit $1/\sqrt{z}$ annähert. Überträgt man diese Theorie auf die Fluidadsorption an einer festen Oberfläche, so sollte das Verhalten des Dichteprofiles durch die Beziehung

$$\rho(z) - \rho \sim 1/\sqrt{z} \quad (6-47)$$

gegeben sein. Nach Gleichung (6-47) fällt das Dichteprofil bei großen Abständen von der Festkörperoberfläche langsamer ab als es nach einem exponentiellen Gesetz entsprechend Gleichung (6-44) abklingen würde.

Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch eine Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens von der Oberfläche benachbarter Adsorptions-Teilchen ist daher nicht auszuschließen.

Eine Überprüfung dieser Annahme sollte durch die Verwendung unterschiedlicher Adsorptionsmittel möglich sein (vgl. 6.7).

6.6 Bezug zu binären Flüssigkeitssystemen

Bei einem Vergleich des experimentell bestimmten Wertes von τ mit dem vorhergesagten Wert von $(v - \beta)$ muß berücksichtigt

werden, daß die Theorie von Widom et al. für fluide Mehrkomponentensysteme und nicht für die Gasadsorption an Festkörperoberflächen aufgestellt wurde^{12,26}.

Ein Vergleich der Werte setzt voraus, daß die Hypothese der Universalität kritischer Phänomene auch für Grenzflächenerscheinungen anwendbar ist²⁵.

Das Konzept der Universalität beruht auf der Vorstellung, daß das thermodynamische Verhalten eines Systems in viel stärkerem Maß von der Größe der Fluktuation des jeweiligen Ordnungsparameters bestimmt wird als von den Details der Wechselwirkung der einzelnen Moleküle untereinander²⁵.

Es ist daher von großem Interesse, die Ergebnisse dieser Arbeit mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, die für fluide Mehrkomponentensysteme, speziell für binäre flüssige Systeme mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur, erzielt wurden.

Parallel zu dieser Arbeit wurden von Heidel ellipsometrische Messungen zur Bestimmung der stoffmengenreduzierten Grenzflächenkonzentration $\Gamma_2^{(n)}$ an der Flüssig/Gas-Grenzfläche des Zweikomponenten-Systems Heptan/Nitrobenzol in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur durchgeführt¹⁶.

Dabei wurde die Elliptizität e der Flüssig/Gas-Grenzfläche als Funktion der Temperatur entlang der kritischen Isoplethe gemessen; das entspricht einer Messung entlang des Weges (I) in Abbildung (2-2). Die Elliptizität steht in einer direkten Beziehung zur stoffmengenreduzierten Grenzflächenkonzentration $\Gamma_2^{(n)}$ an dieser Grenzfläche.

Die Temperaturabhängigkeit von $r_2^{(n)}$ läßt sich ebenfalls durch ein Exponentialgesetz der Form

$$r_2^{(n)} \sim (T - T_c)^{-\tau} \quad (x = x_c) \quad (6-48)$$

(x = Molenbruch) beschreiben, wobei jedoch eine relativ große Unsicherheit bei der Auswertung angegeben wird. Für den Exponenten τ ergibt sich der Wert $\tau = 0,48$, was auf eine Universalität der Grenzflächenerscheinungen hindeutet. Analoge Messungen der Grenzflächenkonzentration $r_2^{(n)}$ wurden auch von Beaglehole durchgeführt^{15,71}. Seine Untersuchungen am System Cyclohexan/Anilin deuten darauf hin, daß sich die Temperaturabhängigkeit von $r_2^{(n)}$ dieses Systems entlang der kritischen Isoplethe nicht durch ein Exponentialgesetz, sondern nur durch eine logarithmische Singularität der Form

$$r_2^{(n)} = -A \ln(T - T_c) + B \quad (6-49)$$

beschreiben läßt; A und B sind Konstanten¹⁵.

Eine Auftragung von $r_2^{(n)}$ gegen $\ln(\Delta T)$ ($\Delta T = T - T_c$) zeigt eine Abweichung der Meßergebnisse von einer Geraden zu kleineren Werten bei einer Annäherung an T_c , wie sie auch bei der vorliegenden Arbeit gefunden wurde.

In der Diskussion seiner Ergebnisse weist Beaglehole darauf hin, daß ein linearer Verlauf von $r_2^{(n)}$ gegen $\ln(\Delta T)$ erreicht

werden kann, indem ΔT durch $T - T_*$ gegeben wird, wobei

$T_c - T_*$ einen Wert von 0,18 K hat.

Für den Wert $(T_c - T_*) = 0,6$ K lassen sich die Meßergebnisse

auch durch ein Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten

$r = 0,5$ beschreiben. Da die Veränderung von ΔT hierbei jedoch

sehr groß ist, gibt er der Beschreibung der Meßergebnisse

durch eine logarithmische Singularität den Vorzug.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die durchgeführten Un-

tersuchungen nach dem volumetrischen Differenzverfahren

darauf hindeuten, daß sich das Adsorptionsverhalten reiner

fluider Stoffe an chemisch inerten Festkörperoberflächen

durch ein Potenzgesetz beschreiben läßt.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben jedoch keine abschließende

Aussage darüber, ob die theoretischen Ansätze zur Beschreibung

"halbkritischer" Grenzflächen korrekt sind oder systematische

Abweichungen hiervon bestehen.

7 Ausblick

Der in der vorliegenden Arbeit gefundene kritische Exponent zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens fluider Stoffe an homogenen Festkörperoberflächen im kritischen Gebiet ist größer als er von der Theorie vorhergesagt wird. Allerdings ist der resultierende Wert noch mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Zum einen beruht diese Unsicherheit auf Gravitationseinflüssen und Störungen des Adsorptionsverhaltens durch eine Art von Porenadsorptionseffekt in den Räumen zwischen den Adsorptions-Teilchen.

Zum anderen ist sie auf den großen Einfluß des genauen Wertes von $\Delta T = T - T_c$ zurückzuführen; bei der experimentellen Festlegung von ΔT wäre ein Fehler von höchstens 0,01 K wünschenswert.

Die Untersuchungen werden nach Abschluß der vorliegenden Arbeit weitergeführt. Die Meßapparatur wird zur Zeit umgebaut, um folgende Untersuchungen zu ermöglichen:

a) Einfluß des Adsorptionsmittels

Durch Verwendung einer größeren Adsorptionszelle sollen Untersuchungen mit einem Adsorptionsmittel mit größerer mittlerer Teilchengröße (geringere spezifische Oberfläche) ermöglicht werden. Auf diese Weise soll der besprochene Porenauf-

b) Referenzzelle mit variablem Volumen

Im Rahmen dieser Arbeit soll auch die Möglichkeit eines variablen Volumens der Referenzzelle geschaffen werden, wodurch zusätzlich das Dichteverhalten der Adsorption entlang der kritischen Isotherme untersucht werden kann; das entspricht Messungen entlang des Weges (II) in Abbildung (2-2).

c) Vorbereitung eines Spacelab-Experimentes

Weiterhin wird der Einsatz der Meßanordnung im Rahmen eines Spacelab-Projektes unter Mikrogravitationsbedingungen diskutiert. Hierdurch läßt sich der besprochene Einfluß des Schwerfeldes der Erde auf die Ergebnisse ausschalten.

Literaturverzeichnis

- (1) W.A. Steele, "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford (1974)
- (2) G.H. Findenegg, J. Fischer, J. Chem. Soc. Faraday Discuss. 59, 38 (1975)
- (3) D.H. Everett, Pure Appl. Chem. 31, 579 (1972)
- (4) J. Specovius, G.H. Findenegg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 690 (1980)
- (5) G.H. Findenegg, Proceedings of the Engineering Foundation Conference on "Fundamentals of Adsorption", A.C. Myers, G. Belfort, eds., Schloß Elmau (1983)
- (6) R. Löring, G.H. Findenegg, J. Colloid Interface Sci. 84, 355 (1981)
- (7) J. Specovius, G.H. Findenegg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 174 (1978)
- (8) S. Blümel, F. Köster, G.H. Findenegg, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 78, 1753 (1982)
- (9) H. Lewandowski, Diplomarbeit, Bochum (1983)
- (10) P.G. Menon, J. Chem. Phys. 67, 2695 (1968); Chem. Rev. 68, 277 (1968)

- (11) G.H. Findenegg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
78, 1281 (1974)
- (12) B. Widom, J. Chem. Phys. 67, 872 (1977)
- (13) J.S. Rowlinson, B. Widom, "Molecular Theory of Capil-
larity", University Press, Oxford (1982)
- (14) B. Ruderisch, H. Mang, G.H. Findenegg, "Ellipsometri-
sche Untersuchungen der Adsorption an der Oberfläche
einer binären flüssigen Mischung nahe einem kritischen
Endpunkt", 80. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-
gesellschaft, Marburg (1981)
- (15) D. Beaglehole, J. Chem. Phys. 73, 3366 (1980)
- (16) B. Heidel, Diplomarbeit, Bochum (1983)
- (17) B. Widom, in "Phase Transitions and Critical Phenomena",
Vol. II, C. Domb, M.S. Green, eds., Academic Press,
New York (1972), Chap. 3
- (18) J.M.H. Levelt-Sengers, in "Experimental Thermodynamics",
Vol. II, B. Le Neindre, B. Vodar, eds., Butterworth,
London (1975), Chap. 14
- (19) J.M.H. Levelt-Sengers, in "High Pressure Technology",
Vol. II, I.L. Spain, J. Pauwe, eds., Marcel Dekker Inc.,
New York und Basel (1977), Chap. 5

- (20) J.M.H. Levelt-Sengers, Ind. Eng. Chem. Fundam. 9, 470 (1970)
- (21) H.E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford (1971)
- (22) B. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3898 (1965)
- (23) R.B. Griffiths, Phys. Rev. 158, 176 (1967)
- (24) B. Widom, J. Chem. Phys. 41, 1633 (1964)
- (25) J.M.H. Levelt-Sengers, W.L. Greer, J.V. Sengers, J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 1 (1976)
- (26) F. Ramos-Gómez, B. Widom, Physica 104A, 595 (1980)
- (27) R.F. Chang, J.M.H. Levelt-Sengers, T. Doiron, J. Jones, J. Chem. Phys. 79, 3058 (1983)
- (28) J. Straub, Dissertation, München (1965)
- (29) M.R. Moldover, J.V. Sengers, R.W. Gammon, R.J. Hocker, Rev. Modern Physics 51, 79 (1979)
- (30) J.V. Sengers, M.R. Moldover, Z. Flugwiss. Weltraumforsch. 2, 371 (1978)

- (31) S.C. Greer, M.R. Moldover, Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 233 (1981)
- (32) J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977)
- (33) M.R. Moldover, J.W.Cahn, Science 207, 1073 (1980)
- (34) S.C. Greer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 1073 (1977)
- (35) P.G. Menon, in "Advances in High Pressure Research", Vol. III, R.S. Bradley, eds., Academic Press, New York (1969), Chap. 5;
- (36) S. Ozawa, S Kusumi, Y. Ogino, J. Colloid Interface Sci. 56, 83 (1976)
- (37) W. Wagner, H.-G. Kratz, W. Pentermann, Spacelab-Bericht Phase II, DFVLR-Projekt Nr. 01 Qv 527-ZA-SN/A-WRT 1077-2.2 (1978)
- (38) G.H. Findenegg, S. Blümel, W. Tielsch, Spacelab-Bericht Phase I, DFVLR-Projekt Nr. 01 QV 070-ZA/SN/SLN 7902-9.9 (1981)
- (39) G.H. Findenegg, Proceedings of the 4th European Symposium on "Materials Science under Microgravity", (ESA SP-191), Madrid (1983)

- (40) W. Tielsch, J. Seeger, Konstruktiver Entwurf, Bochum (1982)
- (41) F. Köster, persönliche Mitteilung, März (1982)
- (42) D. Sarid, D.S. Cannel, Rev. Sci. Instrum. 45, 1082 (1974)
- (43) J.L. Riddle, G.T. Furukawa, H.H. Plumb, NBS Monograph 126, "Platinum Resistance Thermometry", F.B. Dent ed. U.S. Department of Commerce (1973)
- (44) A.I. Medalia, D. Rivin, in "Characterisation of Powder Surfaces", G.D. Parfitt, K.S.W. Sing eds., Academic Press London (1976)
- (45) K. Watanabe, H. Watanabe, K. Oguchi, Proc. of the 7th Symposium on Thermophysical Properties, A. Cezairliyan, ed., ASME, New York (1977)
- (46) Handbook of Chemistry and Physics, 59th ed., CRC Press Inc. Boca Raton, Florida (1978/1979)
- (47) D. Atack, W.G. Schneider, J. Phys. Chem. 55, 532 (1951)
- (48) K.E. Mac Cormarack, W.G. Schneider, Can. J. Chem. 29, 699 (1951)

- (49) H.C. Miller, L.S. Verdelli, J.F. Gall, Ind. Eng. Chem. 43, 1126 (1951)
- (50) H.P. Clegg, J.S. Rowlinson, J.R. Sutton, Trans. Faraday Soc. 51, 1327 (1955)
- (51) R.H. Wentdorf, J. Chem. Phys. 24, 607 (1956)
- (52) J. Otto, W. Thomas, Z. Phys. Chem., Wiesbaden 23, 84 (1960)
- (53) L.A. Makarevich, O.N. Sokolova, A.M. Rozen, Sov. Phys. JETP 40, 305 (1974)
- (54) S.N. Biswas, N.J. Trappeniers, J.H.B. Hoogland, Proceedings of the 8th Int. AIRAPT Conference, Uppsala, Schweden (1981)
- (55) W.H. Mears, E. Rosenthal, J.V. Sinka, J. Phys. Chem. 73, 2254 (1969)
- (56) T.E. Morsy, J. Chem. Eng. Data 15, 256 (1970)
- (57) H. Har, W. Wagner, H.-G. Kratz, "Ermittlung einer thermischen Zustandsgleichung für Schwefelhexafluorid", Studienarbeit, Bochum (1979)

- (58) J.D. van der Waals, Z. Phys. Chem. 13, 657 (1894);
englische Übersetzung: J. Stat. Phys. 20, 197 (1979)
- (59) J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28,
258 (1958)
- (60) J.S. Rowlinson, Chem. Brit. 16, 32 (1980)
- (61) S. Fisk, B. Widom, J. Chem. Phys. 50, 3219 (1969)
- (62) R.A. Aveyard, D.A. Haydon, "An Introduction to the
Principals of Surface Chemistry"; Cambridge Chem.
Texts (1960)
- (63) H. Margenau, G.M. Murphy, "Die Mathematik für Physik
und Chemie", Harri Deutsch (1965)
- (64) D.B. McLeod, Trans. Faraday Soc. 19, 38 (1923)
- (65) N. Nagarajan, W.W. Webb, B. Widom, J. Chem. Phys.
77, 5771 (1982)
- (66) R.B. Griffiths, J. Chem. Phys. 60, 195 (1974)
- (67) G.N. Antonow, J. Chim. Phys. 5, 372 (1907)

- (68) D. Beaglehole, J. Chem. Phys. 75, 1544 (1981)

- (69) R. Löring, Dissertation, Bochum (1979)

- (70) J. Fischer, in "ACS Advances in Chemistry", Series No. 204, "Molecular-Based Study of Fluids", J.M. Haile, G.A. Mansoori, eds., Reprint (1983)

- (71) D. Beaglehole, Physics Letters 91A, 237 (1982)

- (72) R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw.Hill (1977)

Anhang

A1. Verzeichnis der Symbole

a) Indizes

Die Größe Z soll eine Variable aus den folgenden Tabellen sein. Die verwendeten Indizes haben dann folgende Bedeutung:

Index	Bedeutung
Z^i	Z in der Phase i
Z_j	Z der Komponente j
Z_s	Z eines Feststoffes
Z_c	Z am kritischen Punkt
Z^σ	Z eines Überschusses
Z_R	Z bei der Referenztemperatur T_R
$Z(x)$	Z als Funktion von x

b) lateinische Buchstaben

a_s	spezifische Oberfläche des Adsorbens
a_T	Temperaturleitfähigkeit
A	Helmholtz-Energie
A_s	Gesamtoberfläche des Adsorbens
c_v, c_p	spezifische Wärmekapazitäten
d	Dimensionalität
e	Elliptizität
$f, (f_s)$	Fugazität, (Sättigungs-)
l	Abklinglänge des Dichteprofiles
L	Dicke der adsorbierten Schicht
m	Masse
M	Molmasse
n	Stoffmenge
$p, (p_s)$	Druck, (Sättigungs-)
s	Schrittzahl des Schrittmotors
s_1	tatsächlich ausgeführte Schritte
s_0	Schritte, die auf Ölverluste zurückzuführen sind
t	Zeit
$t_0, t(p)$	Eigenschwingzeit des Quarzes des Absolutdruck- aufnehmers ($p = 0$ bzw. $p = p$)
T	Temperatur
T_R	Referenztemperatur
T_u	untere Grenztemperatur für eine Annäherung an den kritischen Punkt

V	Volumen
W	Überschuß der Helmholtz-Energiedichte
z	Ortskoordinate
z_n	Dicke der n -ten adsorbierte Schicht

c) griechische Buchstaben

α	kritischer Exponent der Wärmekapazität
α_p	isobarer Ausdehnungskoeffizient
β	kritischer Exponent der Koexistenzkurve
γ	kritischer Exponent der isothermen Kompressibilität
Γ	Grenzflächenkonzentration
Γ_m	Monoschichtkapazität
Γ_R	Grenzflächenkonzentration bei $T = T_R$
$\Gamma^{(n)}$	stoffmengenreduzierte Grenzflächenkonzentration
δ	kritischer Exponent der kritischen Isotherme
Δ	Differenz zweier Größen
ϵ	allgemein für Feldvariablen
θ	Bedeckungsgrad
κ_T	isotherme Kompressibilität
κ_T^*	reduzierte isotherme Kompressibilität
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	allgemein für kritische Exponenten
μ	chemisches Potential
μ	kritischer Exponent der Grenzflächenspannung
ν	kritischer Exponent der Korrelationslänge

ξ	Korrelationslänge
ρ	Massendichte
$\tilde{\rho}$	molare Dichte
ρ_m	Massendichte der ersten adsorbierten Schicht
σ	Grenzflächenspannung
σ	Lennard-Jones Parameter
ψ	Helmholtz-Energiedichte
ω	allgemein für Konzentrationsvariablen

A2 Tabellierte Ergebnisse

Tabelle 1: Adsorption von Schwefelhexafluorid an Graphon ($a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$)

Anfangsbedingungen:

$$q(\text{SF}_6) = 0,829 \text{ g cm}^{-3}; \quad \Gamma_R = 8,145 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^s/\text{g}$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
333.188	332.309	51.9366	0	0.0000	8.145
330.027	329.306	48.7679	6150	0.0125	8.598
327.025	326.393	45.7806	18587	0.0379	9.515
323.883	323.518	42.7241	44490	0.0907	11.424
322.868	322.544	41.7144	60519	0.1234	12.605
321.825	321.495	40.7036	81841	0.1668	14.176
320.774	320.492	39.7047	119838	0.2443	16.976
319.739	319.491	38.7261	176614	0.3599	21.159
319.220	318.851	38.2353	238674	0.4865	25.733
346.337	332.348	51.9218	86372	0.1760	14.509
330.011	329.311	48.7472	8707	0.0177	8.787
327.013	326.391	45.7676	21378	0.0436	9.720
323.889	323.524	42.7060	48450	0.0988	11.715
322.858	322.549	41.6977	63909	0.1303	12.855
322.331	321.889	41.1847	74274	0.1514	13.618

Fortsetzung der Tabelle 1:

T_1/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^g/g$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
321.814	321.402	40.6867	88146	0.1797	14.641
321.296	320.899	40.2013	101824	0.2075	15.648
320.775	320.378	39.6927	120654	0.2459	17.036
320.259	319.924	39.2029	147362	0.3004	19.004
319.738	319.379	38.7119	187203	0.3816	21.940
319.423	319.154	38.4238	225973	0.4606	24.797
319.112	318.846	38.1345	278176	0.5669	28.644
318.912	318.634	37.9452	322617	0.6576	31.919
318.808	318.507	37.8493	349921	0.7132	33.931
318.698	318.398	37.7551	372315	0.7589	35.581
318.604	318.414	37.6649	406249	0.8280	38.082
318.502	318.277	37.5735	440881	0.8986	40.634
318.395	318.160	37.4863	486192	0.9909	43.973
322.857	322.547	41.6973	65481	0.1335	12.970
320.518	320.165	39.4484	136759	0.2787	18.223
318.912	318.608	37.9437	332913	0.6785	32.677
318.705	318.373	37.7551	394898	0.8049	37.245
333.179	333.269	51.8996	6195	0.0126	8.602

Tabelle 2: Adsorption von Schwefelhexafluorid an Graphon ($a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$)

Anfangsbedingungen:

$$q(\text{SF}_6) = 0,791 \text{ g cm}^{-3}; \quad \Gamma_R = 8,901 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^d/\text{g}$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
333.178	332.319	51.0685	0	0.0000	8.901
330.008	329.202	48.0881	10311	0.0201	9.626
327.007	326.297	45.2916	28378	0.0552	10.896
323.894	323.419	42.4174	58598	0.1139	13.021
322.854	322.469	41.4644	79095	0.1538	14.462
322.332	321.889	40.9862	89406	0.1739	15.187
321.814	321.389	40.5119	93384	0.1816	15.467
321.297	320.896	40.0425	112212	0.2182	16.791
320.775	320.372	39.5709	144664	0.2813	19.073
320.467	320.111	39.2936	163317	0.3176	20.384
320.154	319.813	39.0135	197563	0.3842	22.792
319.947	319.592	38.8272	224023	0.4357	24.653
319.739	319.362	38.6422	260242	0.5061	27.199
319.640	319.357	38.5546	273079	0.5311	28.102
319.537	319.237	38.4629	291030	0.5659	29.364
319.433	319.134	38.3707	313667	0.6100	30.956
319.327	319.035	38.2765	348387	0.6775	33.397

Fortsetzung der Tabelle 2:

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/g$	$r/\mu\text{mol m}^{-2}$
319.225	318.942	38.1862	381257	0.7415	35.708
319.118	318.849	38.0911	437285	0.8504	39.648
319.065	318.753	38.0445	473591	0.9210	42.200
319.013	318.758	37.9991	502381	0.9770	44.225
318.959	318.642	37.9526	546471	1.0628	47.325
318.909	318.606	37.9095	581085	1.1301	49.759
318.859	318.647	37.8648	628179	1.2217	53.069
318.804	318.533	37.8165	690242	1.3424	57.434
318.752	318.391	37.7714	739465	1.4381	60.895
318.702	318.419	37.7284	790310	1.5369	64.469
318.626	318.435	37.6629	869197	1.6904	70.016
318.545	318.323	37.5950	1044377	2.0311	82.334
318.495	318.321	37.5524	1134548	2.2064	88.674
319.942	319.649	38.8206	249855	0.4859	26.469
319.222	318.965	38.1819	420696	0.8182	38.481
318.806	318.520	37.8173	690826	1.3435	57.475
321.291	320.940	40.0296	128118	0.2492	17.909
333.184	332.364	50.9866	16169	0.0314	10.038
320.464	320.149	39.2829	187715	0.3651	22.099
319.012	318.743	37.9945	529388	1.0295	46.124

Tabelle 3: Adsorption von Schwefelhexafluorid an Graphon ($a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$)

Anfangsbedingungen:

$$q(\text{SF}_6) = 0,742 \text{ g cm}^{-3}; \quad \Gamma_R = 9,817 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^g/\text{g}$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
333.183	332.362	50.0577	0	0.0000	9.817
330.009	329.257	47.3272	12875	0.0235	10.666
327.009	326.320	44.7560	34088	0.0622	12.065
323.893	323.440	42.0992	76233	0.1391	14.845
322.857	322.487	41.2189	99512	0.1815	16.381
321.815	321.418	40.3335	138576	0.2528	18.957
321.297	320.922	39.8947	163649	0.2985	20.611
320.776	320.409	39.4548	198019	0.3612	22.878
320.464	320.168	39.1911	233820	0.4266	25.239
320.259	319.965	39.0178	257571	0.4699	26.806
320.050	319.768	38.8418	288448	0.5262	28.842
319.839	319.553	38.6624	333482	0.6084	31.812
319.737	319.437	38.5769	355072	0.6478	33.236
319.633	319.437	38.4908	381078	0.6952	34.952
319.530	319.320	38.4041	409938	0.7479	36.855

Fortsetzung der Tabelle 3:

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^{\sigma}/g$	$r/\mu\text{mol m}^{-2}$
319.422	319.224	38.3118	449126	0.8193	39.439
319.346	319.121	38.2491	483049	0.8812	41.677
319.266	319.025	38.1809	522338	0.9529	44.269
319.218	319.012	38.1421	557618	1.0173	46.596
319.168	318.914	38.0948	602830	1.0997	49.578
319.113	318.903	38.0539	650161	1.1861	52.699
319.061	318.789	38.0102	702935	1.2824	56.180
319.010	318.789	37.9685	734171	1.3394	58.241
318.958	318.668	37.9247	793736	1.4480	62.169
318.909	318.659	37.8834	839666	1.5318	65.199
318.852	318.551	37.8359	904073	1.6493	69.447
318.805	318.546	37.7969	991354	1.8085	75.204
318.751	318.414	37.7518	1139042	2.0779	84.945
318.702	318.398	37.7108	1239216	2.2607	91.552
333.183	332.362	50.0123	0	0.0000	9.817
322.851	322.489	41.2029	102422	0.1869	16.572
321.293	320.961	39.8855	175477	0.3201	21.391
320.459	320.188	39.1823	250449	0.4569	26.336

Fortsetzung der Tabelle 3:

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/g$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
320.047	319.784	38.8358	306802	0.5597	30.053
319.733	319.445	38.5712	375700	0.6854	34.597
319.530	319.323	38.4028	425267	0.7758	37.866
319.345	319.129	38.2464	510835	0.9319	43.510
319.217	319.017	38.1402	584730	1.0667	48.384
319.111	318.916	38.0515	654569	1.1941	52.990
319.008	318.815	37.9656	748108	1.3648	59.159
318.901	318.696	37.8774	875833	1.5978	67.584
318.799	318.585	37.7917	1047447	1.9109	78.903
318.744	318.484	37.7456	1191747	2.1741	88.421
318.697	318.448	37.7063	1252138	2.2843	92.404
333.188	332.393	49.9929	26068	0.0476	11.536

Tabelle 4: Adsorption von Schwefelhexafluorid an Graphon ($a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$)

Anfangsbedingungen:

$$g(\text{SF}_6) = 0,704 \text{ g cm}^{-3}; \quad \Gamma_R = 10,484 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/\text{g}$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
333.183	332.382	49.2896	0	0.0000	10.484
330.014	329.272	46.7430	17679	0.0306	11.590
327.014	326.369	44.3444	42787	0.0741	13.162
323.887	323.511	41.8521	89793	0.1554	16.103
322.851	322.542	41.0242	116372	0.2014	17.766
321.811	321.488	40.1911	159962	0.2769	20.494
321.289	320.974	39.7734	189475	0.3279	22.341
320.766	320.461	39.3536	226696	0.3924	24.670
320.254	319.997	38.9437	295558	0.5116	28.979
319.940	319.686	38.6911	350088	0.6059	32.392
319.735	319.439	38.5255	395970	0.6854	35.263
319.535	319.309	38.3676	460660	0.7973	39.312
319.427	319.180	38.2792	497710	0.8615	41.630
319.327	319.098	38.1994	558985	0.9675	45.465
319.221	319.009	38.1119	638375	1.1049	50.433

Fortsetzung der Tabelle 4:

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/g$	$r/\mu\text{mol m}^{-2}$
319.114	318.896	38.0272	726024	1.2567	55.918
319.006	318.802	37.9389	853608	1.4775	63.902
319.006	318.802	37.8568	999183	1.7295	73.012
318.798	318.567	37.7712	1217093	2.1066	86.648
318.697	318.429	37.6899	1430526	2.4761	100.005
318.599	318.432	37.6122	1573264	2.7231	108.937
333.192	332.330	49.2659	0	0.0000	10.477
322.832	322.484	41.0045	112279	0.1943	17.510
320.975	320.629	39.5243	205984	0.3565	23.374
320.049	319.761	38.7826	314025	0.5435	30.135
319.643	319.411	38.4541	406666	0.7039	35.933
319.381	319.149	38.2427	504058	0.8725	42.027
319.168	318.924	38.0717	631920	1.0938	50.029
319.063	318.820	37.9859	753640	1.3045	57.646
318.909	318.637	37.8622	897555	1.5536	66.652
318.749	318.458	37.7332	1198407	2.0743	85.479
318.546	318.339	37.5698	1552947	2.6879	107.666
333.199	332.299	49.2595	16523	0.0286	11.518

Tabelle 5: Adsorption von Schwefelhexafluorid an Graphon ($a_s = 81 \text{ m}^2/\text{g}$)

Anfangsbedingungen:

$$p(\text{SF}_6) = 0,667 \text{ g cm}^{-3}; \quad \Gamma_R = 11,066 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$$

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/\text{g}$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$
333.177	332.319	48.5501	0	0.0000	11.066
330.012	329.225	46.1939	18889	0.0309	12.186
327.016	326.310	43.9574	43712	0.0717	13.658
323.891	323.453	41.6154	91541	0.1501	16.494
322.855	322.482	40.8397	118029	0.1936	18.064
321.821	321.423	40.0592	154968	0.2541	20.254
321.286	320.927	39.6555	182418	0.2991	21.882
320.768	320.404	39.2618	220538	0.3617	24.142
320.257	319.942	38.8740	260369	0.4269	26.503
319.738	319.408	38.4774	340255	0.5579	31.239
319.433	319.165	38.2449	395985	0.6494	34.544
319.228	318.973	38.0866	463504	0.7601	38.547
319.003	318.745	37.9128	541532	0.8881	43.173
318.899	318.639	37.8309	610804	1.0017	47.281
318.798	318.538	37.7547	691718	1.1344	52.078

Fortsetzung der Tabelle 5:

T_i/K	T_a/K	$p/10^5 \text{ Pa}$	Δs	$\Delta m^\sigma/g$	$r/\mu\text{mol m}^{-2}$
318.692	318.409	37.6699	781244	1.2812	57.386
318.594	318.432	37.5983	990279	1.6239	69.779
333.181	332.341	48.5513	0	0.0000	11.072
323.891	323.573	41.6136	89391	0.1466	16.366
322.856	322.544	40.8391	78846	0.1293	15.741
321.822	321.542	40.0582	149016	0.2444	19.901
320.769	320.518	39.2618	218703	0.3587	24.033
319.736	319.509	38.4749	333241	0.5465	30.824
319.478	319.144	38.1627	408390	0.6697	35.279
319.118	318.963	38.0057	490023	0.8036	40.119
318.911	318.606	37.8295	593092	0.9726	46.230

Tabelle 6: Ergebnisse zur Ermittlung der Temperatur und
Druckkonstanz der Gesamtapparatur

t/h	T_i/K	T_a/K	$P/10^5 \text{ Pa}$
0	320.452	320.399	39.1623
17	320.452	320.405	39.1636
21	320.450	320.408	39.1611
24	320.449	320.423	39.1593
41	320.450	320.428	39.1607
48	320.449	320.415	39.1601
65	320.452	320.426	39.1628
69	320.453	320.402	39.1636
72	320.453	320.399	39.1640
185	320.454	320.408	39.1625
189	320.453	320.410	39.1615
192	320.453	320.402	39.1625
209	320.456	320.397	39.1654
213	320.455	320.399	39.1639
216	320.455	320.405	39.1636
233	320.457	320.392	39.1660
240	320.456	320.397	39.1650
257	320.458	320.384	39.1670
261	320.457	320.384	39.1662
264	320.457	320.379	39.1653
283	320.459	320.369	39.1677
329	320.459	320.366	39.1673
333	320.458	320.371	39.1660
336	320.457	320.379	39.1644
353	320.457	320.384	39.1646
357	320.457	320.389	39.1642
360	320.455	320.395	39.1627
377	320.456	320.395	39.1627

Fortsetzung der Tabelle 6

t/h	T_i/K	T_a/K	$P/10^5 \text{ Pa}$
381	320.455	320.395	39.1619
384	320.453	320.397	39.1605
401	320.455	320.399	39.1621
405	320.454	320.399	39.1613
408	320.453	320.405	39.1593
425	320.455	320.397	39.1615
429	320.456	320.379	39.1625
432	320.455	320.384	39.1613
497	320.458	320.371	39.1636
501	320.458	320.371	39.1641
504	320.457	320.384	39.1630
521	320.457	320.382	39.1623
525	320.457	320.384	39.1625
545	320.456	320.392	39.1614
549	320.456	320.395	39.1617
569	320.454	320.405	39.1599
573	320.456	320.399	39.1613
576	320.455	320.405	39.1601
593	320.454	320.410	39.1595
597	320.454	320.415	39.1589
600	320.451	320.418	39.1564
665	320.453	320.418	39.1580

A3 Literaturwerte

Tabelle 7: Kritische Parameter für Schwefelhexafluorid

T_c/K	P_c/MPa	$\rho_c/g\ cm^{-3}$	Autor	Jahr	Lit.
318,695	—	0,751	Atack et al.	(1950)	47
318,687	3,7608	0,73	Mac Cormack et al.	(1951)	48
318,65	3,729	0,727	Miller et al.	(1951)	49
318,72	3,759	0,735	Clegg et al.	(1955)	50
318,78	3,769	0,725	Wentorf	(1955)	51
318,82	3,772	0,74	"	"	"
318,69	3,753	—	Otto et al.	(1959)	52
318,710	3,7587	0,7387	Makarevich et al.	(1968)	53
318,70	3,7590	0,740	Watanabe et al.	(1977)	45

Tabelle 8: Konstanten zur Berechnung der Dichte von flüssigem Schwefelhexafluorid mit der Beziehung

$$\rho^1 = A_0 + \sum_{n=1}^{n=4} A_n (1 - T/318,80)^{n/3}$$

nach Mears et al.⁵⁵ (ρ^1 in $g\ cm^{-3}$; T in K)

$$A_0 = 0,72500, A_1 = 1,472124, A_2 = -0,28288193$$

$$A_3 = 1,3025902, A_4 = -0,62849379$$

A4 Geräteliste

(1) Differenzdruckaufnehmer

Bezeichnung: Differenzdruckaufnehmer G 1151 DR 2 F 22

techn. Daten: max. Druck 7 MPa
Meßbereich 0 - $1,25 \cdot 10^2$ Pa
Genauigkeit $\pm 0,5$ % (Meßbereich)

Hersteller: Rosemount Engineering GmbH

(2) Absolutdruckaufnehmer

Bezeichnung: Digiquarz Druckaufnehmer 2900-AS-002

techn. Daten: max. Druck 6,3 MPa
Meßbereich 0 - 6,3 MPa
Eichgenauigkeit 0,04 % ($p > 3,2$ MPa)
Reproduzierbarkeit 0,005 %

Hersteller: Paroscientific Inc.

(3) Druck-Computer

Bezeichnung: Digiquarz Druck-Computer 700

techn. Daten: Analogausgang 0 - 10 V

Hersteller: Paroscientific Inc.

(4) Faltenbalg-Ventile

Bezeichnung: Typ SS-4UW

techn. Daten: max. Druck 17,5 MPa bei 618 K

Hersteller: Nupro Comp.

(5) Schrittmotor

Bezeichnung: Fünf-Phasen-Schrittmotor RDM 564/50

techn. Daten: max. Drehmoment 22 Ncm

Schritte/Umdrehung 500

Schrittwinkel 0,72 Grad

Spannung 24 V

Hersteller: Gerhard Berger GmbH & Co

(6) Satelliten-Rollenspindel

Bezeichnung: Standardspindel RV-5x1x75

techn. Daten: $\varnothing$ Spindel 5 mm

Steigung 1 mm

Hub 75 mm

stat. Tragzahl 5100 N

dyn. Tragzahl 3500 N

Hersteller: Jacob AG

(7) Magnetkupplung

Bezeichnung: Typ SFC 120-BM, I-25504-101

techn. Daten: max. Drehmoment 0,56 Nm
max. Drehzahl 1000 min.⁻¹
Spannung 24 V

Vertrieb: Warner Electric GmbH

(8) Steuerkarte

Bezeichnung: Steuerkarte D 100

Hersteller: Gerhard Berger GmbH

(9) Wechselstrommeßbrücke

Bezeichnung: Widerstands-Temperaturmeßbrücke F.-16

techn. Daten: Meßbereich 0,001 - 400 Ω (mit 100 R_S)
Genauigkeit 10 ppm des Meßbereiches
Auflösung 2,5 mK (mit Pt-100)

Hersteller: Automatic Systems Laboratories Ltd.

(10) Bipolarer Operationsverstärker

Bezeichnung: Typ 80P 36-5

techn. Daten: Spannungsbereich -36 - +36 V
Strombereich -5 - +5 A

Hersteller: Kepco Inc.

(11) PID-Regler

Bezeichnung: PID-Regler 093-001-70-360-19-00

techn. Daten: Meßbereich 0-99,99⁰ C
Meßwertgeber Pt-100

Hersteller: Eurotherm Regler GmbH

(12) Thyristorsteller

Bezeichnung: Typ 031

techn. Daten: Strom 10 A
Spannung 240 V

Hersteller: Eurotherm Regler GmbH

(13) Wechselstrommeßbrücke

Bezeichnung: Widerstands-Temperaturmeßbrücke F.-17

techn. Daten: Meßbereich 0,0001 - 400 Ω (mit 100 R_S)
Genauigkeit 1 ppm des Meßbereiches
Auflösung 0,25 mK (mit Pt-100)

Hersteller: Automatic Systems Laboratories Ltd.

(14) Multimeter

Bezeichnung: 6 1/2-stelliges Digitalmultimeter Typ 192
mit IEEE-Bus Interface

techn. Daten: Meßbereich 0,2 k Ω - 20 M Ω
 Auflösung 2,5 mK (mit Pt-100)

Hersteller: Keithley Instr. GmbH

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich
sehr herzlich für die Themenstellung
und für die Unterstützung während der
Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich
für sein Interesse und für die Übernahme
des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. W. Tielsch und Herrn Dr.
H.-G. Kratz danke ich für die Hilfe beim
Aufbau der Meßapparatur.

Ferner danke ich allen, die zum Zustande-
kommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Siegfried Blümel

6.2.1956	in Essen geboren Eltern: Irmgard und Dietrich Blümel
1962-1966	Besuch der Volksschule in Essen
1966-1974	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Essen
10.6.1974	Abitur
WS 1974/75	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
12.10.1976	Vordiplomprüfung
13.3.1980	Diplomprüfung in Chemie Thema der Diplomarbeit: Aufbau und Erprobung einer Vakuum- Mikrowaage für Gasadsorptionsmessungen
Seit 1.4.1980	Doktorarbeit
Seit 1.9.1980	Wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische-Chemie II

